



Mauno Kemppainen

Fibrilloitujen nanoselluloosarakenteiden valmistusmenetelmät ja lujuusominaisuudet

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 30.11.2018

Valvoja: Professori Petri Kuosmanen

Ohjaaja: Taiteen Tohtori Tiina Härkäsalmi

Tekijä Mauno Kemppainen

Työn nimi Fibrilloitujen nanoselluloosarakenteiden valmistusmenetelmät ja
lujuusominaisuudet

Koulutusohjelma Konetekniikan koulutusohjelma

Koodi ENG25

Työn valvoja Prof. Petri Kuosmanen

Työn ohjaaja TaT Tiina Härkäsalmi

Päivämäärä 30.11.2018

Sivumäärä 68

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Nanoselluloosalla on potentiaalia korvata muovi monissa sovelluksissa. Tällä hetkellä nanoselluloosaa käytetään komposiiteissa lujitteena, kalvoissa, rakentamisessa ja lääketieteellisissä sovelluksissa sekä muissa tarkoituksissa.

Nanoselluloosasta voidaan valmistaa myös kiinteitä kappaleita. Kiinteiden kappaleiden valmistaminen on haastavaa, koska nanoselluloosamassa sisältää 95–98 % vettä. Kun massaa kuivatetaan, vesi haihtuu, jolloin nanoselluloosakappaleet pyrkivät kutistumaan. Tämä voidaan välttää käyttämällä putkea muottina, jolloin nanoselluloosamassa vääntyy putken ympärille. Tässä työssä testatut näytteet koostuivat koivusta ja kuusesta valmistetusta nanoselluloosasta. Osassa näytteistä oli lisäksi lisäaineita, kuten CMC:tä, ligniinipitoisia selluloosananokristalleja, tai Ioncell-F filamenttineulosta. Näytteitä testattiin myös eri määrällä kerroksia: yksittäiset kerrokset ovat melko ohuita, joten testissä oli lisäksi mukana kaksi- ja kolmikerroksisia näytteitä.

Tämän työn tarkoitus oli testata näytteiden lujuusominaisuuksia kahdella tavalla: kolmipistetaivutustestillä sekä vääntökokeella. Nanoselluloosakalvojen vetokokeita lukuun ottamatta pelkästä nanoselluloosasta valmistettujen kappaleiden lujuusominaisuuksia ei ole tiettävästi koskaan ennen testattu. Korkeimmat lujuusarvot mitattiin koivusta valmistetuille kappaleille, jotka saavuttivat 81 MPa:n lujuuden taivutustestissä ja 55 MPa:n lujuuden vääntökokeessa. Mänty oli lähes yhtä vahvaa, 72 MPa. Glyserolin lisääminen näytteisiin alensi lujuutta hieman, mutta sitkeyden lisäys ei vaikuta merkittävältä. Kerrosten lisääminen vähensi lujuutta hieman, koska kerrokset eivät tartu toisiinsa kovin hyvin.

Nanoselluloosasta on mahdollista valmistaa kiinteitä kappaleita. Kappaleiden lujuusarvot ylsivät 80 MPa:han, mikä vastaa suunnilleen kovia muoveja. Nanoselluloosamateriaalien kehittäminen vaatii paljon lisätutkimusta, mutta teoriassa nanoselluloosa voisi korvata muovimateriaaleja joissain sovelluksissa.

Avainsanat Fibrilloitu nanoselluloosa, nanoselluloosan lujuusmittaukset,
nanoselluloosan valmistusmenetelmät

Author Mauno Kemppainen		
Title of thesis Production methods and strength properties of fibrillated nanocellulose		
Master programme	Mechanical engineering	Code ENG25
Thesis supervisor	Prof. Petri Kuosmanen	
Thesis advisor(s)	TaT Tiina Härkäsalmi	
Date	Number of pages	Language
30.11.2018	68	Finnish

Abstract

Nanocellulose is a very interesting material which has a great potential to replace the use of oil based products. Currently nanocellulose is used in composites as a reinforcing material, in films, in construction and in a variety of medical and other purposes.

It is also possible to produce solid items of nanocellulose. This is demanding since nanocellulose pulp contains up to 95-98 % of water. During the production water dries off from the piece and the object tends to misshapen markedly. This can be avoided by using tube as a mold to control the drying period. With this method we could produce solid tube shaped isomorphic samples from nanocellulose. The samples were made of birch or pine nanocellulose. In addition, the samples were modified by mixing glycerol, nanolignin and CMC to the material. Further, the sample tubes were produced either one layer or two to three layer methods.

The purpose of the current work was to test the mechanical strength properties of the samples by three point support test and by rotational torque test. To our knowledge, mechanical strength of dried solid nanocellulose tubes has never been tested before.

The highest strength values were measured in a series on pure birch based nanocellulose achieving a maximum tensile strength of 81 Mpa and 55 MPa in the rotation test. There were no marked differences between pine nanocellulose which achieved 72 MPa level. Adding glycerol to the samples reduced the strength of material by 25 MPa to a mean level of 50 MPa. Glycerol did not add elasticity of the material. The double layered test series could withstand a stress of 70 MPa, while the triple layered test series could withstand stress of 65 MPa.

It was concluded that it is possible to produce solid tube shaped objects from nanocellulose. Mechanical strength tested samples achieved level of 80 MPa which can be considered to be near of the level of most hard plastic materials. With a lot of research and development, it is possible that nanocellulose might replace plastics in some applications.

Keywords Cellulose nanofibrils, strength properties of nanocellulose, production methods of nanocellulose

Alkusanat

Tässä diplomityössä tutkittiin nanoselluloosasta valmistettujen putkimaisten kiinteiden kappaleiden lujuusominaisuuksia, niiden taivutuslujuutta kolmipistetaivutustestissä ja samalla kappaleiden venymää sekä kappaleille tehtiin myös vääntökoesarja, joissa selvitettiin kappaleiden jännitys ja vääntökokeessa vallitseva leikkausjännitys. Työ tehtiin Aalto yliopiston konetekniikan laitoksella osana DWoC-projektia (Design Driven Value Chains in the World of Cellulose). Mielenkiintoisen ja monipuolisen aiheen työlle tarjosi professori Petri Kuosmanen ja työn ohjaajana toimi taiteen tohtori Tiina Härkäsalmi. Lämpimät kiitokset heille kaikista tarvituista neuvoista ja ohjeista työn edetessä.

Erityiset kiitokset Tiina Härkäsalmelle, joka tarjosi paitsi kiinnostavan aiheen, myös valtavasti apua kaikissa nanoselluloosaan liittyvissä aiheissa. Tämä työ ei olisi mahdollinen ellei Tiina olisi keksinyt nanoselluloosaputkien valmistusmenetelmää. Haluan myös kiittää Steven Spoljariciä, joka oli suureksi avuksi taivutusmittausten suorittamisessa sekä tulosten analysoinnissa. Kiitokset myös Ville Klarille. Villen apu oli korvaamatonta vääntökokeita suoritettaessa. Viimeisimpänä, muttei vähäisimpänä, haluan kiittää isääni Esko Kemppaista. Eskon tuki ja kannustus olivat työn kannalta korvaamattomia.

Espoo 21.5.2018

Mauno Kemppainen

Mauno Kemppainen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	
Abstract	
Alkusanat	
Sisällysluettelo	1
Merkinnät	2
Lyhenteet	2
1 Johdanto	3
1.1 Tausta	3
1.2 Tutkimusongelma	3
1.3 Tavoite	4
1.4 Rajaukset	4
1.5 Menetelmät	4
2 Teoria ja aikaisemman tiedon kuvaus	6
2.1 Selluloosa	6
2.2 Nanoselluloosa	7
2.3 Nanoselluloosamassan valmistustavat	8
2.3.1 Selluloosananofibrillit	9
2.3.2 Selluloosananokiteet	10
2.3.3 Bakteriselluloosa	11
2.4 Nanoselluloosan tärkeimmät ominaisuudet	12
2.5 Nanoselluloosakuitujen lähteet	13
2.6 Nanoselluloosan sovellukset	14
2.7 Nanoselluloosan käyttö komposiiteissa	16
2.8 Aiemmat lujuusmittaukset	18
3 Materiaalit ja menetelmät	25
3.1 Nanoselluloosakappaleiden valmistus	25
3.2 Mittaukset	27
3.2.1 Taivutuskoe	27
3.2.2 Vääntökoe	30
4 Tulokset	32
4.1 Taivutuskoe	32
4.2 Vääntökoe	35
5 Pohdinnat	40
6 Yhteenveto	41
Liiteluettelo	49
Liitteet	

Merkinnät

A	[m ²]	materiaalin poikkipinta-ala
D	[m]	putken ulkohalkaisija
F	[N]	taivutuskokeessa mitattu voima
I _p	[m ⁴]	polaarinen jäyhyysmomentti
I _z	[m ⁴]	jäyhyysmomentti
L	[m]	putken pituus
M _z	[Nm]	materiaalissa vallitseva momentti
N	[N]	materiaalissa vallitseva normaalivoima
a	[m]	putken ulkosäde
b	[m]	putken sisäsäde
d	[m]	putken sisähalkaisija
σ	[Pa]	materiaalissa vallitseva jännitys
τ ^{max}	[Pa]	materiaalissa vallitseva maksimileikkausvoima

Lyhenteet

ACC	täysselluloosakomposiitit
BNC	bakteerinanoselluloosa
CMC	karboksimeetyliselluloosa
CNC	selluloosananokristalli
CNF	selluloosananofibrilli
MFC	mikrofibrilloitu selluloosa
NCC	nanokrystalloitu selluloosa
NFC	nanofibrilloitu selluloosa
PLLA	polylaktidi
PVOH	polyvinyylialkoholi
VTT	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
TEMPO	Kemikaali, jota käytetään apuna nanoselluloosan valmistamisessa. Kemiallinen kaava (CH ₂) ₃ (CMe ₂) ₂ NO.

1 Johdanto

1.1 Tausta

Metsäteollisuus on yksi Suomen tärkeimmistä vientiteollisuuden aloista. Paperin ja kartongin tuotanto kasvoi 1950-luvulta 2010-luvulle lähes nelinkertaiseksi, mutta aivan viime aikoina kulutus on laskenut ja kysynnän on ennustettu laskevan edelleen noin prosentin vuosivauhtia vuoteen 2030 saakka. Taustalla ovat viestinnän digitalisoituminen ja ihmisten kulutustottumusten muuttuminen. Koska paperin kulutus on vähenemässä, se on lisännyt kiinnostusta muihin uusiin korkeamman jalostusarvon selluloosapohjaisiin tuotteisiin. Yksi erinomainen esimerkki tällaisesta korkean jalostusarvon materiaalista on nanoselluloosa. Nanoselluloosalla tarkoitetaan selluloosamateriaalia, joka on yleensä valmistettu hajottamalla selluloosaa nanokokoiseksi. Nanoselluloosalla on erittäin kiinnostavia ominaisuuksia: selluloosapohjaisena materiaalina se on ihmisille täysin turvallinen ja myrkytön raaka-aine. Se on uusiutuvaa, biohajoavaa ja ympäristöystävällistä sekä sillä on lukuisia mahdollisia sovelluksia eri teollisuuden aloilla. Nanoselluloosaa on toistaiseksi eniten käytetty kevyissä komposiiteissa vahvikkeena, rakennusmateriaaleissa, ohuissa filmeissä, erilaisissa pinnoitteissa ja toiminnallisia ominaisuuksia sisältävissä pinnoissa.

Eräs uusi kiinnostava nanoselluloosan käyttöalue on sen käyttäminen sellaisenaan kiinteiden kappaleiden valmistusmateriaalina. Tässä hyödynnetään nanoselluloosakuitujen luontaista ominaisuutta muodostaa vahvoja sidoksia nanokuitujen välille ja näin periaatteessa nanoselluloosa voisi toimia muovin kaltaisena materiaalina ja korvata öljypohjaisia uusiutumattomia materiaaleja. Jotta tässä onnistuttaisiin, tulisi ratkaista lukuisia nanoselluloosan käyttöön liittyviä ongelmia. Nanoselluloosan valmistaminen on tällä hetkellä suhteellisen kallista, joskin oletettavasti hinta laskee tekniikan kehittyessä ja tuotannon kasvaessa teolliseen mittakaavaan. Nanoselluloosasta on myös vaikea valmistaa juuri halutun muotoisia kappaleita, koska kuivuessaan nanoselluloosamassan tilavuus pienenee murto-osaan lähtötilavuudesta ja nanoselluloosasta valmistettavat rakenteet pyrkivät vääntymään kuivumisen aikana hallitsemattomasti. Valmistetut kappaleet eivät myöskään ole vedenkestäviä, joskin ongelma lienee ratkaistavissa käyttämällä sopivia pinnoitusmenetelmiä. Vaikka nanoselluloosaa vahvikeaineena sisältäville komposiiteille on tehty lujuusmittauksia, kalvojen vetokokeita lukuun ottamatta puhtaasta nanoselluloosasta valmistetuille kappaleille ei ole tehty lujuusmittauksia.

1.2 Tutkimusongelma

Tutkimusongelmana yleisellä tasolla on edistää öljypohjaisten muovien korvaamista puusta valmistettavalla uusiutuvalla hiilijalanjälkeä pienentävällä biohajoavalla materiaalilla. Kuten jo todettiin, nanoselluloosaa on aiemmin laajasti hyödynnetty komposiittimateriaaleissa, ja siitä on valmistettu erilaisia kalvoja ja muita rakenteita. Kuitenkaan aiemmin ei ole tutkittu nanoselluloosasta kuivattamalla tehtyjen kappaleiden lujuusominaisuuksia. Tämän työn keskeisimpänä tutkimusongelmana on selvittää putkimaisten kiinteiden nanoselluloosakappaleiden mekaaninen lujuus. Nanoselluloosan

lähdemateriaalin, esimerkiksi koivu- tai mäntyperäisen vaikutusta näin valmistetuilla kappaleilla ei myöskään tunneta. Lisäksi ei ole aiempaa tietoa siitä, miten seosaineet, pinnoitus tai monikerrosrakenne vaikuttavat nanoselluloosakappaleiden lujuusominaisuuksiin.

1.3 Tavoite

Tämän työn tavoite on tutkia tapoja, joilla nanoselluloosasta voidaan valmistaa kiinteitä kappaleita, sekä esitellä taiteen tohtori Tiina Härkäsalmen tähän tarkoitukseen kehittämät kappaleiden valmistusmenetelmät. Lisäksi tässä työssä tavoitteena on selvittää näin valmistettujen nanoselluloosakappaleiden lujuusominaisuudet. Lujuusominaisuuksien mittaamisessa tavoitteena on vertailtavuuden vuoksi saada tulokset kahdella eri tavalla: nanoselluloosasta valmistetuille putkille tehdään kolmipistetaivutuskokeet joista saatiin selville kappaleiden kestävä maksimijännitys sekä niiden kimmomoduuli. Putkille tehdään lisäksi vääntökoesarja, joissa selvitettiin kappaleiden jännitys ja vääntökokeessa vallitseva leikkausjännitys.

1.4 Rajaukset

Tässä työssä tutkittiin ja vertailtiin ainoastaan koivusta ja männystä valmistetun nanoselluloosan lujuusominaisuuksia sekä tiettyjen seosaineiden, pinnoituksen ja monikerrosrakenteen vaikutuksia. Merkittävimmän rajauksen aiheuttaa kappaleiden käytössä ollut valmistusprosessi, teknisesti oli mahdollista valmistaa vain rajatun paksuisia putkimaisia kappaleita. Valmistusmenetelmässä ei päästy mittatarkkuudeltaan täysin samanmuotoisiin kappaleisiin. Vetokokeissa tarvittavia mitoiltaan samankaltaisia ja valmistusprosessissa muotonsa säilyttäviä koesauvoja ei pystytty tekemään. Oleellisen lisärajoituksen tutkimuksen otoskoon suhteen aiheutti kappaleiden ja perusmateriaalin rajoitettu saatavuus ja vaikutus otoskoko.

1.5 Menetelmät

Kolmipistemittauksissa testattiin rakenteeltaan erilaisia putkia. Putket valmistettiin kuivattamalla halkaisijaltaan 15 mm putkimaisen muotin päälle nanoselluloosamassaa, kerrosmäärä vaihteli yhdestä aina kolmeen kerrokseen saakka. Valmistusmenetelmän keskeisenä tavoitteena oli hallita kuivumisen aikana muuten tapahtuva kappaleiden muodon muuttuminen. Muottirakenteen ollessa putkimainen, nanoselluloosan kuivuminen aiheutti symmetrisen ja eri vääntymissuuntia kompensoivan prosessin, jolla pystyttiin tuottamaan samanmuotoisia ja suhteellisen mittatarkkoja putkirakenteita. Testimateriaalina käytettiin sekä koivusta että männystä valmistettua fibrilloitua nanoselluloosaa. Testissä testattiin myös lisäaineita jotka lisättiin nanoselluloosan joukkoon valmistusprosessin aikana. Lisäaineina käytettiin 18–20 % glyserolia, 8–10 % ligniinipitoista kristallisoitua nanoselluloosaa, 1 % CMC:tä ja pinnoitteena Ioncell-F neulosta. Osalla testikappaleista tutkittiin myös kerrosmäärän vaikutusta kappaleen lujuusominaisuuksiin, kaksikerrosrakenteita testattiin viidellä sarjalla ja kolmikerrosrakennetta yhdellä näytesarjalla.

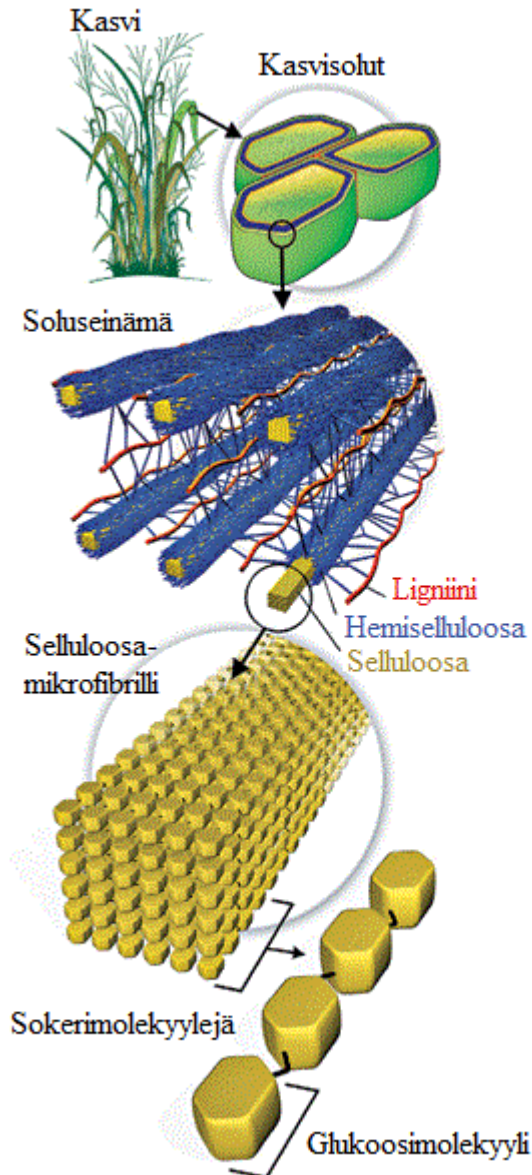
Työn tavoitteena oli selvittää nanoselluloosasta valmistettujen testikappaleiden lujuusominaisuudet sekä selvittää alustavasti kappaleiden ominaisuuksien modifiointia seosaineilla, pinnoituksella ja kerrosrakenteissa. Lisäksi haluttiin kartoittaa kappaleiden valmistusmahdollisuuksia ja vetää kirjallisuuskatsauksessa yhteen alan tämänhetkinen keskeinen tietopohja.

2 Teoria ja aikaisemman tiedon kuvaus

2.1 Selluloosa

Metsäteollisuuden tuotannon arvo Suomessa oli yhteensä 20,7 miljardia euroa vuonna 2013. Metsäteollisuus vastasi noin 18 % Suomen teollisuustuotannon arvosta ja tarjosi 15 % teollisuustyöpaikoista. Viennin arvosta metsäteollisuus tuotti samana vuonna viidesosan (sellu, paperi ja paperituotteet 15,8 % ja puutavara sekä puutuotteet 4,2 %) [1]. Metsäteollisuus on Suomen viennille edelleen tärkein teollisuuden haara, mutta paperin käyttö vähenee tekstin siirtyessä internettiin ja tietokoneiden ruuduille. Viime vuosina paperin kulutus onkin vähentynyt ja tuotannossa on ylikapasiteettia. Joka tapauksessa metsäteollisuus muuttaa muotoaan. Paperi ym. matalan jalostusarvon tuotteet muodostavat merkittävän osan Suomen metsäteollisuudesta, joten teollisuuden on hyvä varautua mahdolliseen kysynnän hiipumiseen laajentamalla selluloosan mahdollisia käyttötapoja. [2]

Selluloosa on orgaaninen yhdiste, jonka kemiallinen kaava on $C_6H_{10}O_5$. Se on polysakkaridi, joka koostuu ketjuttuneista D-glukoosimolekyyleistä. Selluloosa on maapallon yleisin biopolymeeri, sekä tärkeä rakennusaine useimpien kasvien soluseinissä. On arvioitu, että selluloosaa tuotetaan maailmassa jopa $1,5 \times 10^{12}$ tonnia vuodessa [3]. Selluloosaa esiintyy kasvien solujen soluseinämissä, joissa selluloosafibrillejä ympäröi hemiselluloosa, ja ligniini sitoo yhteen hemiselluloosan ympäröivät selluloosakuidut (kuva 2.1). Lignoselluloosamatriisissa on selluloosaa noin 38–50 % kuivapainosta, hemiselluloosaa 17–32 %, ja ligniiniä 15–30 %. Selluloosaketjut ovat lineaarisia sekä melko jäykkiä, minkä takia selluloosa on taipuvainen muodostamaan vetysidoksia. Vetysidokset saavat selluloosan järjestäytymään kaapelimaisiksi kristallifibrilleiksi, joilla on korkea vetolujuus ja joka ei helposti hajoa takaisin glukoosimolekyyleiksi. [4]



Kuva 2.1. Selluloosan rakenne.[4]

2.2 Nanoselluloosa

Selluloosan rakenne selvitettiin 1920-luvulla ja jo silloin havaittiin selluloosassa kristallimaisia noin 60 nm kokoisia rakenteita, mutta asia jäi vaille laajempaa huomiota. Ensimmäisen kerran nanoselluloosaa tarkoituksellisesti valmistettiin Upsalan yliopistossa 1951 Bengt Rånbyn toimesta [5]. Tämäkin jäi kuriositeetiksi lähes 40-vuoden ajaksi ja nanoselluloosatutkimus on edennyt merkittävästi vasta viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana.

Nanoselluloosalla tarkoitetaan materiaalia, jossa selluloosa hajotetaan nanokokoisiksi yksiköiksi, joissa ainakin yksi dimensio on nanoskaalalla eli 1–100 nm. Yksittäisen selluloosakuidun pituus on yleensä useita mikrometrejä, ja yksittäiset nanokuidut voivat liittyä yhteen muodostaen materiaalin, jonka pituus on mikrometriluokkaa. [6]

Nanoselluloosasta käytettävät käsitteet eivät ole täysin vakiintuneet, ja eri lähteissä käytettävät nimitykset ja rajaukset vaihtelevat hieman. Pääpiirteissään nanoselluloosa voidaan kuitenkin jakaa kolmeen eri päätyyppiin. Näistä ensimmäinen on mikrofibrilloitu selluloosa, MFC, jonka hienompaa versiota kutsutaan joskus myös nanofibrilloiduksi selluloosaksi (NFC) tai selluloosananofibrilleiksi (CNF). Muita nanoselluloosalaatuja ovat selluloosananokiteet, (cellulose nanocrystals, CNC, muilta nimiltään nanocrystalline cellulose, NCC) sekä bakteeriselluloosa (bacterial nanocellulose, BNC) [7]. Tässä työssä käytetään TAPPI:n suosittelemia termejä, selluloosananofibrillit (CNF) ja selluloosananokiteet (CNC) [8].

2.3 Nanoselluloosamassan valmistustavat

Mekaanisesti nanokokoon pilkotun selluloosan prosessointi on ongelmallista ja se vaatii erittäin paljon energiaa ja intensiivistä toistettua käsittelyä. Tasalaatuisuus, tuotannon prosessitekniset haasteet ja saadun materiaalin kustannusrakenne ovat jarruttaneet kaupallisten tuotteiden tuloa markkinoille. Kuitujen hajoamista voidaan merkittävästi helpottaa esikäsittelemällä selluloosaa kemiallisesti. Selluloosananofibrillien valmistus on usein kaksivaiheinen prosessi, jossa sellukuidun fibrillien sidoksia ensin heikennetään kemiallisesti tai entsyymaattisesti ja toisessa vaiheessa fibrillit erotetaan jauhamiseen tai paineenvaihteluihin perustuvilla tekniikoilla. Toisaalta ongelmana kemiallisessa käsittelyssä on liuottimien tai happojen ympäristöystävällisyys, jopa myrkyllisyys, kierrätettävyys ja niiden hinta. [9]

Nykyään valmistuksessa käytetään pääasiassa mekaanista käsittelyä yhdistettynä kemialliseen käsittelyyn. Prosessissa tarvitaan erilaisia leikkureita, jauhimia, murskaimia, dispersgaattoreita ja sekoittimia. Eniten käytetyssä menetelmässä eli myllytyksessä materiaali ajetaan roottori- ja staattorikiekkojen välissä olevan pienen aukon läpi. Näissä kiekkoissa on pieniä uria, jolloin kuidut altistuvat jatkuvalle voimakkaalle rasitukselle. Tämä käsittely aiheuttaa kuiduissa pysyviä muutoksia ja siten muokkaa niiden rakennetta ja kokoa. Mekaaniset käsittelymenetelmät saattavat kuitenkin vahingoittaa mikrofibrillien rakennetta vähentämällä moolimassaa tai kristallisuusastetta. Toisaalta mekaaninen käsittely ei välttämättä aina hienonna kuituja tarpeeksi. [10]

Homogenisoinnissa käsitelty selluloosakuitumassa pumpataan korkeassa paineessa jousitetun venttiilin läpi. Selluloosakuidut altistuvat suurelle paineenvaihtelulle sekä leikkaus- ja iskuvoimille. Tämä yhdistelmä tuottaa erittäin hienorakenteista mikrofibrilloitua selluloosaa. Tämä menetelmä tuottaa kuituja, joiden halkaisija vaihtelee 20–100 nm välillä ja pituus on arviolta useita mikrometrejä [11][12]. Tuloksen parantamiseksi massa voidaan käsitellä tällä tavalla useita kertoja. Energiantarve kuitenkin kasvaa huomattavasti kun käsittelykertoja lisätään, ja se voi nousta jopa 30 000 kilowattituntiin per tonni [13][14]. Käsittelykertoja voidaan tarvita jopa yli kymmenen riittävän hajoamisen takaamiseksi. Neljäntoista käsittelykerran jälkeen käsittelykertojen lisääminen ei näyttänyt enää parantavan tulosta [15].

Nanoselluloosaa voi valmistaa myös jäädyttämällä selluloosaa, ja sitten altistamalla jäädytetty kiinteä massa murskauskäsittelylle. Massa jäädytetään nestemäistä tyyppiä käyttämällä ja altistetaan sen jälkeen korkeille leikkausvoimille [16]. Kun jäädytettyt kuidut

altistetaan huhmareessa mekaaniselle rasitukselle, jääkristallit rikkovat solujen seinät, jolloin mikrofibrillit vapautuvat [17]. Nämä jäädytysmurskatut fibrillit voidaan sitten liuottaa veteen ajamalla ne murskaimen läpi, ja liuotettu massa voidaan edelleen ajaa homogenisaattorin läpi. Bhatnagar ja Sain tuottivat jäädytysmurskaamalla halkaisijaltaan 5–80 nm nanokuituja käyttäen lähdemateriaalinaan kemiallisesti käsiteltyjä pellavan, hampun ja lantun kuituja [18]. Wang ja Sain taas tuottivat jäädytysmurskaamalla halkaisijaltaan 50–100 nm kuituja, käyttäen lähdemateriaalinaan soijapavun varsia [17][19].

Edellä mainituissa menetelmissä käytetään runsaasti vettä ja selluloosan hajoamismekanismien tuntemuksella voidaan tehostaa ja optimoida nanoselluloosan valmistusprosessia. Vesipitoisuuden alentamisella voidaan alentaa valmistuskustannuksia ja materiaalin kuljetuskustannuksia. On tutkimuksia, joissa todetaan, että selluloosakuitujen rakennetta voidaan hajottaa tehokkaammin mekaanisesti, kemiallisesti hapettamalla sekä lämpökuivauksen ja hapetuksen yhdistelmillä, millä on saavutettu jopa 50 % kuiva-ainepitoisuuksia. [20]

2.3.1 Selluloosananofibrillit

Selluloosananofibrillien pääasiallisena raaka-aineena on puusta saatava selluloosa, mutta myös muut raaka-aineet, kuten yksivuotiset kasvit ja niiden jalostuksen sivutuotteet ovat mahdollisia lähdemateriaaleja. Selluloosananofibrillien valmistuksessa käytetään edellisessä luvussa kuvattua mekaanista käsittelyä, sellukuituja fibrilloidaan esimerkiksi jauhimessa tai fluidisaattorissa. Puukuitua mekaanisesti rasittamalla pyritään erottamaan soluseinän muodostavia yksittäisiä mikrofibrillejä toisistaan. Mekaanisessa käsittelyssä syntynyt materiaali on hyvin heterogeenistä, koostuen eri fibrillaatioasteella olevista kuiduista, nanokuitukimpuista, mikro- ja nanoskaalan kuiduista ja jopa fibrilloitumattomista kuiduista sekä vielä niitäkin isommista kuitujakeista. Puhtaasti mekaanisesti valmistettujen selluloosananofibrillien halkaisija on yleensä luokkaa 20–40 nm ja niiden pituus on useita mikrometrejä. Mekaanisesti valmistetut selluloosananofibrillit ovat voimakkaasti haaroittuneita ja taipuisia, ja niiden muototekijä, eli leveyden ja pituuden suhde on korkea (500–2000 nm pituus, 4–20 nm leveys). Kuitujen pinnalla olevien vapaiden hydroksyyliyhdyntien johdosta selluloosananofibrilleillä on voimakas taipumus liittyä yhteen muodostaen suuremman fibrillikasauman. Näin tapahtuu erityisesti fibrilloitua selluloosaa kuivattaessa. [6][7][10]

Kun kuitujen fibrilloitumisen helpottamiseksi mekaaniseen käsittelyyn yhdistetään kemiallisia tai entsyymaattisia esikäsittelyjä, tällöin syntyvä materiaali on mekaanisella käsittelyllä valmistettuja selluloosananofibrillejä homogeenisempää ja usein myös kooltaan, lähinnä leveydeltään, pienempää [6]. Nano- ja mikrofibrilloidun selluloosan erona on se, että nanoselluloosa on valmistusprosessistaan johtuen hienojakoisempaa. Kuitenkin kirjallisuudessa termejä ”mikrofibrilloitu selluloosa” ja ”nanofibrilloitu selluloosa” käytetään joskus sekaisin.

2.3.2 Selluloosananokiteet

Selluloosananokiteiden valmistuksessa käytetään voimakkaita happoja, tyypillisesti rikkihappoa. Raaka-aineiden kirjo on laaja ja selluloosananokiteitä on menestyksekkäästi eristetty erilaisista kasveista ja eläimistä, bakteeriselluloosasta, mikrokiteisestä selluloosasta ja levistä. Kasveista mahdollisia selluloosan lähteitä ovat puut ja puuvilla, eläimistä esimerkiksi erittäin alkeelliset vaippaeläimet. [6]

Kun selluloosakuituja käsitellään voimakkailla hapoilla, mikrofibrillit katkeavat poikittaisessa suunnassa selluloosan amorfisen alueen kohdalta. Happohydrolyysin jälkeen materiaali hajotetaan mekaanisella käsittelyllä, kuten ultraäänellä sonikoimalla, ja lopputuloksena saadaan sauvamaisia selluloosananokiteitä. Selluloosananokiteiden leveys on tyypillisesti 2–20 nm, niiden pituusjakauman ollessa laaja, lähtien 100–600 nm pituudesta ja jatkuen jopa yli 1 µm pituuteen. Selluloosananokiteiden muototekijä (leveyden ja korkeuden suhde) on suuri, 10–100, mutta matalampi kuin selluloosananofibrilleillä. Nanoselluloosakiteiden pituus vaihtelee 50 nanometristä 500 nanometriin, leveyden ollessa 3–5 nanometrin luokkaa. Valmistustavastaan johtuen selluloosananokiteet sisältävät nanofibrillejä vähemmän amorfista selluloosaa ja niiden kiteisyys on korkea, 62–90 %. Kiteisyydestään johtuen ne eivät ole taipuisia kuten selluloosananofibrillit eivätkä ne ole myöskään niin haaroittuneita. Liouksessa nanokiteet esiintyvät kolloidaalisina partikkeleina. Selluloosananokiteiden pintakemiallisten ominaisuuksien muokkauksella voidaan vaikuttaa niiden keskinäiseen järjestäytymiseen, dispergoitumiseen sekä rajapinnan vahvuuteen komposiiteissa. Rikkihappohydrolyysissä partikkelit saavat pinnalleen sulfaattieristeryhmän ja vahvan negatiivisen varauksen, jonka ansiosta ne ovat kolloidaalisesti vakaita, eivätkä aggregoidu. Suolahappoa käytettäessä partikkelit saavat pinnalleen vain heikon varauksen eivätkä ole vakaita liouksessa. [6][7]

Sovelluksia ajatellen selluloosananokiteiden etuna on, että materiaalia on tutkittu pitkään ja sen ominaisuudet ovat hyvin tiedossa. Sillä voidaankin katsoa olevan paljon mahdollisuuksia aivan uusien materiaalien kehityksessä. Selluloosananokiteiden korkean jäykkyyden takia mahdollisina sovelluksina voidaan ajatella esimerkiksi käyttöä vahvisteena nanokomposiiteissa, joihin oli lisätty jotain toiminnallisuutta. Liouksessa nanokiteillä on taipumus järjestäytyä itseksensä ja antaa suspensiolle nestekideominaisuuksia, joten erilaisten kalvosovellusten (elektroniset näytöt), erikoispapereiden (turvapaperit) sekä pakkausten (funktionaaliset elintarvikepakkaukset ja kaasubarrierpakkaukset) valmistus on herättänyt kiinnostusta. Näyttötekniisiä sovelluksia arvioitaessa ongelmana on se, että nestekiteiden muodostuminen ja muuttuminen on kuitenkin liian hidasta, joten nestekidenäyttöihin ne eivät ole tällä hetkellä sopivia. Korkea sulamispiste laajentaa käyttöä sovelluksiin, joissa vaaditaan kestävyyttä korkeissa lämpötiloissa. [6]

Selluloosananokiteiden kaupallista valmistusta rajoittaa valmistusprosessi. Rikkihappohydrolyysin saanto on matala, yleensä 10–50 %, ja kiteiden puhdistaminen on työlästä. Valmistuksen aikana rikkihappoliuos joudutaan laimentamaan vedellä ja sen kierrättäminen on haasteellista. [6]

Kuivattaessa nanokokoiset selluloosakiteet aggregoituvat johtuen kiteiden välisistä voimakkaista vetysidoksista, ja näin ne muodostavat mikrokiteistä selluloosaa (mikrocrystalline cellulose, MCC). Mikrokiteistä selluloosaa esiintyy myös luonnostaan ja

sitä voidaan lisäksi valmistaa happohydrolyysillä nanokiteisen selluloosan tapaan, kun jätetään toisistaan erottava mekaaninen käsittely pois. Mikrokiteisellä selluloosalla sekä pituus että leveys ovat suurempia kuin 1 µm, eikä se ulkoisten mittojensa perusteella ole siis nanoselluloosaa. Mikrokiteisen selluloosan voidaan kuitenkin ajatella koostuvan nanokiteistä, sillä niiden mitat ovat nanoluokkaa. Mikrokiteinen selluloosa on osoittautunut vakaaksi ja fysiologisesti inertiksi tuotteeksi. Mikrokiteinen selluloosa on kaupallinen tuote, jota markkinoilla käytetään reologian apuaineena ja sideaineena elintarvike- ja lääketeollisuudessa. Markkinoilla mikrokiteinen selluloosa on ollut jo pitkään. [6]

2.3.3 Bakteriselluloosa

Bakteriselluloosa eroaa selluloosananofibrilleistä ja selluloosananokiteistä valmistustapansa ja ominaisuuksiensa suhteen. Bakteriselluloosaa pystyvät valmistamaan tietyt bakteerit kuten *Gluconacetobacter xylinus*, jota aiemmin nimitettiin *Acetobacter xylinum*iksi. Vaikka bakteerinanoselluloosan tuottamista on eniten tutkittu *Gluconacetobacter xylinus*ella, myös muutkin bakteerilajit omaavat kyvyn tuottaa biologisia polymeerejä kuten *Gluconacetobacterit*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Rhizobium sabbaziticum* ja Gram-positiivinen *Sarcina ventriculi* [6][21]. Selluloosaa syntyy, kun bakteeri polymerisoi glukoosia biosynteesin avulla nanoselluloosaksi ja erittää sen soluseinän läpi solun ulkopuolelle. Bakteriselluloosaa syntyy siis päinvastaisella menetelmällä kuin muut selluloosananomateriaalit. Tätä eroa on kuvattu termeillä pienemmästä suurempaan – prosessi versus top-down (suuremmasta pienempään) – prosessi. Bakteerissa tapahtuvan biosynteesin tuloksena syntyy paksua, geelimäistä massaa, jolla on erittäin hienojakoinen verkostorakenne. Verkoston muodostavat samankaltaiset nauhamaiset fibrillit, joiden leveys on noin 20–100 nm. Nauhamaiset rakenteet koostuvat edelleen hienommista yksittäisistä fibrilleistä, joiden leveydet ovat luokkaa 2–4 nm. [6, 21]

Bakteerinanoselluloosa on hyvin puhdasta selluloosaa, jolla on korkea jopa 60–80 %:n kiteisyys ja suuri moolimassa. Makroskooppinen rakenne on huokoista ja suuren pinta-alansa ansiosta bakteriselluloosa on erittäin hydrofiilistä ja samalla sillä on suuri vedenpidätyskyky. Bakteerinanoselluloosa on elastista ja helposti muovattavaa, mutta samalla myös mekaanisesti erittäin kestävä. Erilaisten muotojen, kuten onttojen putkien tai membraanien tuottaminen bakteriselluloosasta on mahdollista jo kasvatusvaiheessa. Bakteerinanoselluloosan fibrillien kokoa voidaan edelleen pienentää aiemmin mainituilla mekaanisilla tai kemiallisilla käsittelyillä. [6]

Bakteriselluloosan fibrillit ovat syntymekanisminsa johdosta rakenteellisesti erilaisia kuin puusta tai kasveista peräisin olevat mikrofibrillit. Bakteerinanoselluloosalla on ainutlaatuisia ominaisuuksia, kuten puhtaus, bioyhteensopivuus ja suhteellinen lujuus. Näiden vuoksi se soveltuu hyvin moniin lääketieteellisiin sovelluksiin kuten haavasidoksiin, hammasimplanttien komponentteihin ja jopa ihon uusiutumista edistäväksi keinohiksi sekä erilaisiin lääkkeiden annosteluun liittyviin menetelmiin [22]. Lisäksi on tutkittu bakteerinanoselluloosan käyttöä esimerkiksi akustisissa materiaaleihissa, kuten mikrofonien ja kuulokkeiden kalvoissa, sekä sen käyttöä paperinvalmistuksessa ja elintarvikkeiden kalorittomana lisäaineena ja paksuntimena. Myös bakteerinanoselluloosan käyttämistä vedenpuhdistuksessa on tutkittu. Kosmeettisissa tuotteissa (voiteet, kosteuttajat,

kynsilakat) bakteeriselluloosaa voidaan käyttää paksuntimena tai vakauttamaan suspensioita. Tekstiiliteollisuus on myös uusi merkittävä sovellusalue. [6]

Bakteeriselluloosan valmistusta kaupallisiin tarkoituksiin rajoittavat selluloosan hidas tuotantonopeus ja suhteellisen korkeat tuotantokustannukset. Valmistuskustannuksiin voidaan vaikuttaa kasvatustekniikkaa ja lähderaaka-aineiden valintaa kehittämällä. Mielenkiintoinen tutkimusalue on käytettävien bakteerien geeniteknologinen jalostaminen polymeerituotantoon sopiviksi. Tällä hetkellä on arvioitavissa, että bakteeriselluloosan valmistusmäärät tulevat olemaan muita nanoselluloosamateriaaleja selvästi pienempiä. Tällöin bakteeriselluloosan käyttösovellukset tulee kohdentaa siten, että sen ominaisuudet ja tuotteelle kohdistuva lisäarvo sallivat korkeammat tuotanto- ja kehityskustannukset. Lääketieteelliset sovellukset ovat potentiaalisesti lupaavimmat tulevat käyttöalueet. [6, 23]

2.4 Nanoselluloosan tärkeimmät ominaisuudet

Hyvän saatavuutensa, korkean lujuuden ja jäykkyyden sekä biohajoavuutensa takia nanokokoiset selluloosakuitumateriaalit (CNF ja BNC) ovat lupaavia kandidaatteja lukuisiin sovelluksiin ja etenkin bio-nanokomposiittien tuotantoon. Yleisinä ominaisuuksina nanoselluloosalle voidaan luetella sen uusiutuviin luonnonmateriaaleihin pohjautuvuus, ympäristöystävällisyys, biohajoavuus, yhteensopivuus erilaisten biologisten materiaalien kanssa, lujuus, jäykkyys, korkea muototekijä, suuri ominaispinta-ala, reaktiivisuus, muokattavuus, vahvoja verkkoja tai kalvoja muodostava, vettä imevä, sitä pidättävä ja hallitusti luovuttava ja suhteellisen hyvä lämpötilan sieto [22, 24, 25].

Kuten jo aiemmin osin kuvattiin, sen lajityypistä riippuen nanoselluloosan leveys on 2–100 nm ja pituus 100 nanometristä aina yli yhteen mikrometriin. Materiaalina sillä on nanotasolla korkea laskennallinen vetolujuus (7500MPa) ja korkea jäykkyys (kimmomoduuli 140GPa) [25, 33]. Nanoselluloosalla on suuri ominaispinta-ala (250m²/g) [26], ja sen pinnalla on suuri määrä vapaita hydroksyyliiryhmiä. Nämä tekevät nanoselluloosasta hydrofiilisen eli vettä suosivan materiaalin. Hydrofiilisyys voi olla sovelluksesta riippuen joko positiivinen tai negatiivinen ominaisuus. Hydrofiilisyys vaikeuttaa nanoselluloosakomposiittien valmistamista hydrofobisten materiaalien kanssa. Toisaalta hydroksyyliiryhmät mahdollistavat nanoselluloosan kemiallisen modifioinnin esimerkiksi karboksyylihappo-, amiini- ja thioliryhmillä [26]. Näitä voidaan edelleen käyttää nanoselluloosan pinnan jatkomodifointiin esimerkiksi metallisilla nanopartikkeleilla ja vaikka suuremmilla molekyyileillä kuten proteiineilla tai erilaisilla polymeereillä.

Nanoselluloosan terveysvaikutukset ovat tärkeitä biologisten sovellusten suhteen. Selluloosa puupohjaisena materiaalina on luonnollisesti ollut ihmisen altisteena hyvin laajasti, pitkään ja suurina pitoisuuksina sekä monella eri altistumisreitillä. Polysakkaridina selluloosa on elimistölle luonnollinen materiaali. Pilkkomalla polysakkaridia saadaan elimistön tarvitsemää sokeria. Nanoselluloosan valmistusprosessi ei muuta biologisesti merkittävästi selluloosan polysakkaridirakennetta ja näin ei ole oletettavaa, että nanoselluloosaan sinänsä kohdistuisi erillisiä yllättäviä terveysriskejä. Teoriassa kuitenkin nanoselluloosan muokkaaminen ja kemiallinen käsittely tai muut ainejäämät voivat tällaista aiheuttaa, ei niinkään pelkät mekaaniset nanoselluloosan valmistusmenetelmät. Bakteeriperäinen nanoselluloosa on teoriassa allergeenistä, mutta tämä ominaisuus riippuu

täysin siitä, kuinka puhtaaksi nanoselluloosa valmistusprosessin aikana pystytään puhdistamaan. Teoriassa materiaaliteknisen turvallisuuden suhteen on otettava huomioon nanoselluloosan puhdas kemiallinen toksisuus, sen mahdolliset allergisoivat vaikutukset ja genotoksisuus. Asiaa on tutkittu monissa eri tutkimuksissa, jotka on vedetty yhteen VTT:n oppaassa nanoselluloosamateriaaleille ja Endes et al. tutkimuksessa [6][27]. Tutkimukset ovat suurimmaksi osaksi tehty laboratorio-olosuhteissa, eikä niissäkään ole todettu merkittäviä ongelmia. In vivo eli kliinisissä olosuhteissa tutkimuksissa on pystytty toteamaan vähäisiä tulehdusvaikutuksia ja osassa tutkimuksia lievää genotoksisuutta, mikä on toki luonnollista kaikkien elimistölle vieraiden materiaalien yhteydessä. On jonkin verran näyttöä siitä, että erittäin pitkät (yli 5 mikrometriä) kuidut voivat ärsyttää kudoksia enemmän kuin lyhyet kuidut [27].

Selluloosapohjaisille materiaaleille on tyypillistä täysi ja suhteellisen nopea biohajoavuus, jopa niin, että niitä on käytetty biohajoavuustutkimuksissa verrokkimateriaalina. Materiaalin pilkkominen nanoselluloosaksi ei muuta tätä ominaisuutta. Kummererin [28] tutkimuksessa erilaiset nanoselluloosasta tehdyt nanodimensioiset kappaleet hajosivat selvästi paremmin kuin suuremmat kappaleet eli materiaali hajoaa pintakerroksesta alkaen. Toisaalta TEMPO-menetelmällä valmistetun nanoselluloosan biohajoavuutta on voitu modifioida sen turpoavuutta ja kemiallista ympäristöä säätelemällä. On myös havaittu, että nanoselluloosan seostaminen kumiin lisää merkittävästi kumin hajoamista maaperässä.

2.5 Nanoselluloosakuitujen lähteet

Nanoselluloosa on yksi yleisimmistä maapallolla esiintyvistä biopolymeereistä. Sitä voidaan eristää puusta, puuvillasta, hampusta, kasvijätteestä sekä muista kasvipohjaisista materiaaleista. Se on kasvirakenteiden yleisin tukimateriaali. Myös levät ja jotkin bakteerit tuottavat selluloosaa. Puu on tärkein selluloosakuitujen lähde, mutta koska sitä käytetään muun muassa rakentamisessa, huonekaluteollisuudessa, paperiteollisuudessa sekä energianlähteenä, on hyvä tutkia vaihtoehtoisia selluloosakuitujen lähteitä. Tällaisia voisivat olla kuidut, joita saadaan muun muassa pellavasta, hampusta tai näiden sivutuotteista. Nämä kuitulähteet sisältävät yleensä vähemmän ligniiniä kuin puu, mikä tekee valkaisuprosessista vähemmän haastavan. Myös maissin, vehnän, riisin, durran, ohran, sokeriruo'on, ananaksen ja kookospähkinöiden sivutuotteista voisi olla mahdollista saada nanoselluloosaa. Nykyään näitä sivutuotteita joko poltetaan, tai niitä käytetään matalan lisäarvon kohteisiin, kuten eläinten rehuun tai biopolttoaineisiin. Uusiutuvuutensa ansiosta maatalouden sivutuotteet soveltuisivat mainiosti nanoselluloosakuitujen lähteeksi. Nanoselluloosaa on jo eristetty monista eri lähteistä, kuten vehnänkorsista, soijan kuorista, sokeriruokomassasta, perunasoseesta, sokeriruokojätteestä, sisalagaavesta, levästä ja kaktusten varsista [29, 30].

Käytetyllä raaka-aineella on merkitystä materiaalin mekaaniseen jauhautuvuuteen ja syntyvän nanoselluloosan fibrillien kokoon. Lähtöaineen hemiselluloosapitoisuuden lisääntyminen helpottaa selluloosakuitujen fibrilloitumista ja pienentää muodostuvien fibrilliaggregaattien kokoa [31]. On ilmeistä että hemiselluloosa massassa vähentää fibrillien välistä kontaktia ja niiden yhteenliittymistä eli agglomeraatiota. Ligniinipitoisen massan on todettu jauhautuvan paremmin kuin sitä saman määrän sisältävän valkaistun massan. Tämän on arveltu johtuvan massojen erilaisesta ligniini- että

hemiselluloosapitoisuuksista. Valkaisemattomasta massasta valmistetut selluloosananofibrillit ovat rakenteeltaan hienompia ja tasalaatuisempia kuin valkaistusta massasta valmistetut. Sähkökemiallisen varauksen on todettu vaikuttavan sellumassakuitujen jauhautuvuuteen. Korkeamman varauksen omaavat kuidut, esimerkiksi paljon ksylaania sisältävät, jauhautuvat helpommin kuin ne joissa varaustila on vastaavasti alhaisempi. On myös todettu että raaka-aineen hemiselluloosa-, ligniini- ja pektiinipitoisuuksilla saattaa olla merkitystä myös selluloosananofibrillien muihinkin ominaisuuksiin. Näitä ovat esimerkiksi kalvojen veden absorptio- ja pidätysominaisuudet [31, 32].

Selluloosananokiteiden morfologia ja niiden ulkoiset mitat ovat riippuvaisia niiden selluloosalähteestä. Esimerkiksi raaka-aineiden kiteisyysasteen on todettu vaikuttavan nanokiteisen selluloosan ulkoisiin mittoihin; puun selluloosasta saadaan korkean kiteisyyden omaavia, kapeita (5–10 nm) ja lyhyitä (100–300 nm) sauvamaisia partikkeleita. Muista raaka-aineista, kuten vaippaeläimen kuoresta ja levästä, eristettyjen selluloosananokiteiden mitat ovat lähellä mikrofibrilloidun selluloosan mittoja: leveys 5–60 nm ja pituus 100 nanometristä yli 1000 nanometriin [33, 34].

2.6 Nanoselluloosan sovellukset

Nanoselluloosalla on lukuisia mahdollisia sovelluksia. Näitä ovat nanoselluloosan käyttäminen pakkausmateriaalina, kiinteyttävänä aineena ruoissa, maaleissa ja lääkkeissä, kalvojen valmistusmateriaalina, painetun elektroniikan alustana, nanoselluloosan käyttäminen lääketieteellisissä sovelluksissa, hygieniatuotteissa, sekä komposiittien sidosaineena [6][35]. Selluloosananofibrillit soveltuvat myös painetun elektroniikan alustoiksi, joko täyteaineiden kanssa tai sellaisenaan. Selluloosananofibrillejä sisältävät paperit tai komposiitit soveltuvat tähän hyvin. Korkean täyteaineen papereissa täyteainepitoisuus voi olla 40 %, kun taas komposiiteissa täyteaine voi olla jopa 80 % ja selluloosananofibrillien määrä 20 %. Komposiiteille painetun elektroniikan toiminta vastaa muovia. Komposiitit voivat myös kestää lyhytaikaisesti jopa 270 asteen lämpötilaa ja 230 asteen lämpötilaa yli 12 tuntia. [6][36]

Päällystäminen on keskeinen menetelmä jolla voidaan oleellisesti parantaa pakkausmateriaalien ominaisuuksia. Etenkin joustavissa pakkauksissa nanoselluloosa taipuisana materiaalina voidaan liittää joko perusaineen pintaan tai sandwich tyypisesti kerroksittain ja näin saadaan erilaisia komposiittirakenteita ja perusmateriaalille uusia ominaisuuksia. Erityisesti, kun huomioidaan fossiilisten materiaalien säästötarve, tällainen strategia missä pyritään säästämään öljypohjaisia muoveja on kestävä kehitystä. Tähän tarkoitukseen nanoselluloosa on uusiutuva ja biopohjainen vaihtoehto. Nämä päällystämiseen käytettävät komposiittirakenteet voivat olla vain kymmeniä nanometrejä paksuja, mutta niitä voidaan kasvattaa aina muutamien mikrometrien luokkaan. Nanoselluloosaa sisältävien materiaalien läpäisevyyttä on tutkittu useissa tutkimuksissa, yhtenä merkittävimpänä havaintona on ollut se, että materiaalin sisältämä vesipitoisuus muuttaa läpäisevyysominaisuuksia. Esimerkiksi Aulinin tutkimuksessa [37] matala materiaalin suhteellinen kosteus johti pienempään hapen läpäisevyyteen, mutta läpäisevyys kasvoi eksponentiaalisesti materiaalin kosteuden kasvaessa. Tämän arveltiin johtuvan pääasiassa nanokuitujen turpoamisesta [38]. Vastaavasti Hultin tutkimuksessa [39] komposiitin ilman, hapen ja vesihöyryn läpäisevyys väheni yli kymmenkertaisesti kun

paperimateriaali pinnoitettiin nanoselluloosalla. Toisaalta on tutkittu että nanoselluloosapohjaisten komposiittien vesihöyryn läpäisevyys voi olla myös huonompi kuin öljypohjaisilla muoveilla [40]. Tällaisten selluloosapohjaisten komposiittimateriaalien lisäetu on niiden biohajoavuus.

Erityinen nanoselluloosapohjaisen materiaalin etu liittyy niiden lääkeaineiden sitomiskykyyn, jota on hyödynnetty lääketieteellisissä sovelluksissa. Samaa ominaisuutta voidaan hyödyntää pakkausmateriaaleissa lisäämällä bakteereita tappavia ominaisuuksia omaavia aineita pinnoitteeseen ja näin on voitu vähentää pakatun materiaalin *Listeria monocytogens* pitoisuuksia pitkillä 18–30 päivän säilytysajoilla [41]. Tämä on hyvin houkutteleva lisämahdollisuus esimerkiksi matalan hygieniatason olosuhteissa.

Pinnoitemateriaalin pysyvyyttä perusaineen päällä on tutkittu väsytestillä ja on voitu todeta, että nanoselluloosapinnoite pysyy paremmin polyamidipohjaisissa materiaaleissa kuin polypropyleenissä. Myös erilaisten pohjamaalien käyttöä ja perusaineen pinnan tarttumista parantavaa mekaanista käsittelyä on tutkittu, ja sitä on mahdollista kehittää edelleen merkittävästi. Ongelmana tässä on voimakkaasti hydrofiilisen nanoselluloosan tarttuminen riittävän pitävästi luonteeltaan varsin hydrofobisten muovimateriaalien kanssa. Kaiken kaikkiaan pinnoitusmateriaalina käyttäminen on hyvin lupaava nanoselluloosan käyttökohde. On selvää että muovipohjaisten tai muiden polymeerien ominaisuuksia voidaan merkittävästi parantaa ohuilla pinnoitekalvoilla [42].

Nanoselluloosan erittäin suuri pinta-ala mahdollistaa sen käytön vedenpuhdistuksessa. Nanoselluloosasta tehdyllä materiaalilla voidaan korvata aktiivihien käyttö erilaisissa puhdistustarkoituksissa. Nanoselluloosa pystyy sitomaan esimerkiksi metyyliisineä jopa yli 100 mg grammaa nanoselluloosaa kohden. Nanoselluloosa pystyy sitomaan myös lukuisia muita haitallisia aineita. Nanoselluloosaa voidaan käyttää myös veden ja öljyn erottamiseen. Veden puhdistamiseen voidaan käyttää nanoselluloosasta tehtyjä kalvoja joiden aukot ovat 100–200 nm kokoisia, jolloin haitalliset epäpuhtaudet kuten bakteerit eivät pysty niitä läpäisemään. Tulevia mahdollisia käyttökohteita ovat myös jäteöljyn puhdistus uusiokäyttöön, leikkausöljyjen viskositeetin modifiointi, erityisesti ruokasektorilla emulsioiden stabilointi ja ruoan sisältämien rasvojen modifiointi sekä niukkakaloristen elintarvikkeiden valmistus [43].

Nanoselluloosa on sinänsä sähköä eristävää materiaalia, mutta sitä voidaan pinnoittaa sähköä johtavilla nanopartikkeleilla. Koska nanoselluloosalla on erittäin suuri pinta-ala, sitä on testattu superkondensaattoreiden valmistuksessa pinnoittamalla nanoselluloosaa polypyrrolilla. Tällä tavoin on pystytty saavuttamaan 248F/g kapasitansseja ja lataussykliä määrää on voitu kasvattaa alun vaatimattomasta tasosta tuhansiin latauskertoihin. Toisaalta nanoselluloosaa voidaan käyttää myös akkujen sisäisenä eristemateriaalina. Nanoselluloosaa pinnoittamalla voidaan tehdä erilaisia sähköä johtavia kalvoja, jo 60 nm paksuinen kalvo voi saavuttaa jopa 5000S/m johtavuuden ja lisäominaisuutena kalvo on mekaanisesti hyvin vahvaa. Nanoselluloosan käyttöä on tutkittu myös aurinkopaneeleissa, orgaanisissa LED:eissä ja transistoreissa. Nanoselluloosaa voidaan käyttää myös erilaisissa sensoreissa kuten liikeantureissa, ainekonsentraatioantureissa ja esimerkiksi kosteusmittareissa sekä NO₂ antureissa [36, 44].

Nanoselluloosa pystyy pidättämään hyvin suuria määriä vettä. Tämä mahdollistaa nanoselluloosan käytön hygieniatuotteissa, kuten kertakäyttövaipoissa, siteissä [45],

haavasiteissä [46] ja puhdistusliinoissa [47]. Perinteisissä tuotteissa runsaasti vettä sitovan polymeerin määrä on yleensä suhteellisen pieni, eikä se pysty sitomaan vettä kuin rajatulla nopeudella. Nanoselluloosafibrilleistä muodostettava matriisi voi pidättää suurimman osan nesteestä ja luovuttaa sen edelleen vettä sitovalle polymeerille. Peruspolymeeriin liitetty nanoselluloosamatriisi parantaa myös tuotteen lujuutta [36][48]. Rakennusteollisuudessa nanoselluloosaa voidaan käyttää paksuntimena maaleissa, vahventavana lisäaineena betonissa ja eristysmateriaaleissa sekä rakennuskalvoissa [49].

Erityinen kiinnostava esimerkki nanoselluloosan hyödyntämisestä on Helsingin yliopiston biofarmasian professori Marjo Yliperttulan tutkimusryhmineen kehittämä ja UPM:n kaupallisesti tuottama GrowDex. Kyseessä on selluloosananofibrilleista valmistettu geelimäinen seos, joka soveltuu esimerkiksi kantasolujen 3D-kasvatukseen. Tutkimusryhmä on onnistunut kasvattamaan nanoselluloosan avulla muun muassa luonnollista vastaavan kolmiulotteisen maksasolun [50]. Lääketutkimuksen ja kudosten kasvattamisen ohella tavoitteena onkin lähitulevaisuudessa pystyä turvallisesti testaamaan, miten tällainen solu reagoi esimerkiksi erilaisiin syöpälääkkeisiin. Puhutaan yksilöidystä lääketieteestä. Sekä yksilöity lääketiede että selluloosananomateriaalien kehitys ovat aloja, joiden parista Suomessa löytyy paljon osaamista ja joihin tullaan panostamaan jatkossa merkittävästi.

2.7 Nanoselluloosan käyttö komposiiteissa

Keskeisin potentiaalinen nanoselluloosan käyttöalue on erilaiset komposiitit. Komposiiteissa perusmateriaalin mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa suhteellisen pienillä lisäainepitoisuuksilla. Lopputulos riippuu matriisin ja lisäaineen ominaisuuksista, lisäaineen ja perusaineen pinnan vuorovaikutuksesta tai tarttumisesta sekä lisäaineen jakautumisesta matriisissa. Nanoselluloosan valmistusprosessi on sinänsä suhteellisen yksinkertainen, mutta prosessina hankala tuotantomittakaavassa ja sen saanto rajoitettu. Nanoselluloosa on lujuudeltaan parhaimmillaan teräkseen verrattavaa, luonnonmukaista sekä biohajoavaa. Keskeisimpinä ongelmina ovat periaatteessa nanoselluloosan kemiallinen yhteensopimattomuus komposiittimatriisin kanssa. Täyteaineen ja matriisin hyvä yhteensopivuus on keskeistä. Hydrofiilisen nanoselluloosan ja hydrofobisten perusaineiden liittäminen on hankalaa, mutta hydrofiilisten matriisien suhteen tämä onnistuu paremmin. Toisaalta nanoselluloosaa on yritetty kemiallisesti muokata niin, että se muuttuisi hydrofobiseksi, mutta tuotannollisessa mittakaavassa hyvin sovellettavaa menetelmää ei ole löydetty. [7][51]

Korkea vedensitomiskyky aiheuttaa turpoamista ja siihen liittyviä kappaleiden muoto-ongelmia. Lisäksi nanoselluloosan tasaisen jakautumisen toteuttaminen komposiitissa on haasteellista, koska mikrofibrillit pyrkivät takertumaan toisiinsa ja aggregoitumaan. Toimivien sekoitus- ja lisäysmenetelmien kehittäminen on ollut haastavaa, eikä myöskään nanoselluloosan lämpötilan kesto tai komposiitin termostabiilisuus ole ollut kaikkiin valmistusprosesseihin ja käyttöön riittävää [52].

Selluloosasta voidaan valmistaa komposiitteja, jotka koostuvat kokonaan selluloosasta (ACCs, all cellulose composites). Näitä voidaan myös kutsua itsevahvistetuiksi komposiiteiksi (self-reinforced composites) [53]. Nämä materiaalit eivät välttämättä sisällä

pelkkää nanoselluloosaa, vaan niissä voi olla myös normaaleja selluloosakuituja. Kiinnostus täysin selluloosaan perustuviin komposiitteihin kasvoi merkittävästi, kun havaittiin että täys-polypropyleeni muovikomposiitit voisivat korvata muovilasikuitukomposiitit monissa eri kohteissa. Kokonaan selluloosasta valmistetut komposiitit voidaan valmistaa kahdella tavalla: joko selluloosamatriisi upotetaan selluloosakuituihin tai selluloosakuituja liuotetaan osittain, niin että ne muodostavat matriisin, joka pitää kuidut kasassa [54]. Nanoselluloosan sulautumista polymeerirakenteessa voidaan jossain määrin kontrolloida nanoselluloosan pinnan muokkauksella. Sen pinnalla olevien hydroksyyliiryhmien runsaus tarjoaa mahdollisuuden nanoselluloosan modifioimiseen. Nanoselluloosan pinnan merkittävimmät kemialliset modifikaatiot ovat esteröinti, silylointi, kationisointi, fluoresoiva leimaus, karboksylaatio ja polymeeriviljely [55].

Monet polymeerit soveltuvat nanoselluloosakomposiittien valmistamiseen. Nanoselluloosakomposiitteja on valmistettu ainakin seuraavista polymeereistä: polyeteeni, polypropyleeni, polyuretaani, polyesteri, nailon, epoksi, polystyreeni ja myös biohajoavista polymeereistä, kuten polymaitohappo, polyvinyylialkoholi, polykaprolaktoni, polyhydroksibutyaatti, polyhydroksiavaleraatti, metyyli-selluloosa, soijaproteiini, glukomanna ja kitosaani [55].

Polylaktidi (PLLA) on ehkä eniten käytetty perusaine nanoselluloosapohjaisissa komposiiteissa. Lee et al. vuonna 2014 [56] käsitteli review-artikkelissaan nanoselluloosapohjaisia komposiitteja. PLLA:n etuna on se että kyseessä on orgaaninen polymeeri jolla on hyvät lujuusominaisuudet verrattuna muihin luonnonmukaisiin polymeereihin. Artikkelin mukaan ainoastaan 20 % useista tutkituista nanoselluloosakomposiiteista ylitti PLLA:n lujuusominaisuudet. Vasta kun nanoselluloosaa käytettiin enemmän kuin 30 tilavuusprosenttia, komposiitin lujuus perusaineeseen verrattuna lisääntyi. Tämän perusteella näyttäisi siltä, että pienet määrät nanokuituja eivät juurikaan muuta laktidipohjaisten komposiittien ominaisuuksia. Vaikka molemmat CNF ja BNC kelpasivat hyvin komposiittien tuotantoon, BNC osoittautui paremmaksi vahvikemateriaaliksi kuin CNF. BNC-epoksikomposiiteilla on mitattu peräti 320 MPa vetolujuus ja 21 GPa vetomoduuli, tämä oli saavutettavissa kun bakteeriselluloosaa oli 60 tilavuusprosenttia. CNF:tä käytettäessä mitattiin vetomoduuli 14 GPa ja vetolujuus oli 350 MPa, kun komposiitissa oli CNF:tä 90 painoprosenttia. Lee et al. mukaan tämä on korkein nanoselluloosakomposiiteille mitattu arvo [57].

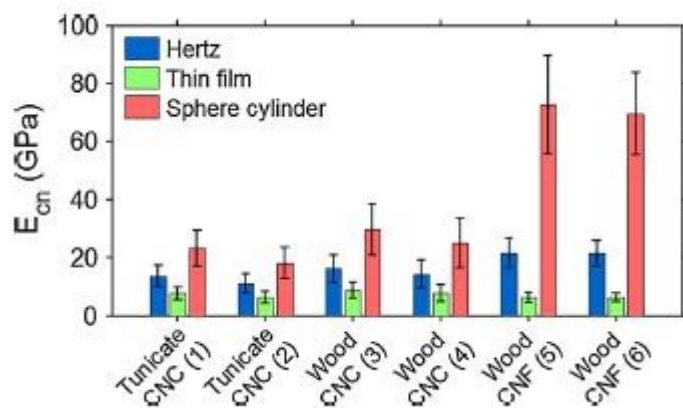
Polyvinyylialkoholi (PVOH) on materiaalina vesiliukoista, kemiallisesti kestävä ja biohajoavaa sekä sitä on käytetty laajasti erilaisiin polymeereihin. PVOH-komposiitilla, jossa on mukana nanoselluloosaa, on mitattu yli viisinkertaisia vetolujuuksia ja yli kolme kertaa korkeampi kimmomoduuli kuin pelkällä PVOH:lla. Nanoselluloosan lisääminen aina 50 %:iin on vastaavasti mitattu lisäävän kappaleen kimmomoduulia jopa 20-kertaisesti mutta vetolujuutta vain 3,5 kertaisesti [58]. Bakteeriperäistä nanoselluloosaa on käytetty PVOH:ta vahvistavana lisämateriaalina ja sen ominaisuuksia muuttavana lisämateriaalina lääketieteellisissä sovelluksissa. Wan et al. [59] kehitti laajasti muokattavan PVOH-nanoselluloosa komposiitin ja kokeili sitä erilaisten kudosten korvikkeena. Materiaali ei ole kuitenkaan vielä kliinisessä rutiinikäytössä.

2.8 Aiemmat lujuusmittaukset

Nanoselluloosan lujuusominaisuuksia, kuten lujuutta tai kimmomoduulia, on vaikea tutkia, koska nanoselluloosasta on vaikea valmistaa makroskooppisia kiinteitä kappaleita. Tästä johtuen osa lujuusmittauksista on tehty mikroskooppisilla kappaleilla, kuten yksittäisillä fibrilleillä. Näissä kokeissa mittausmenetelminä on käytetty kontaktiresonanssiatomivoimamikroskopiaa, Ramanin spektroskopiaa ja atomisimulaatiota [25]. On hyvä huomata myös että lujuusominaisuuksiin vaikuttavat myös nanoselluloosan lähdemateriaali [33], valmistusmenetelmä [60] sekä valmistusolosuhteet [61].

Kohji, T. ja Masamichi, K. laskivat selluloosan kimmomoduulille teoreettisen arvon, ja vertasivat laskemaansa arvoa aiemmasta kirjallisuudesta löytyviin arvoihin. Heidän tärkein löydöksensä oli että tärkein lujuuteen vaikuttava tekijä oli vetysidokset. Tutkijat saivat 1. tyypin selluloosakiteiden kimmomoduuliksi 167,5 GPa, ja 2. tyypin selluloosakiteiden kimmomoduuliksi 162,1 GPa. [62]

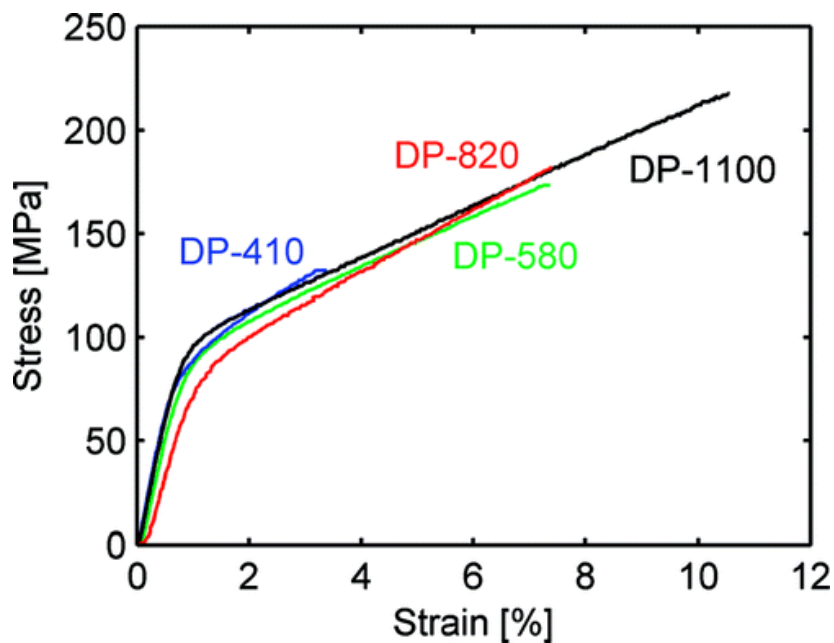
Wagner et al. tutkivat nanoselluloosan ominaisuuksia käyttäen kontaktiresonanssiatomivoimamikroskopiaa. Atomivoimamikroskopiassa mittapää lukee etäisyyttä materiaaliin. Ajamalla mittapäättä mitattavan materiaalin yli, atomivoimamikroskoopilla voidaan lukea sekä etäisyys mitattavaan materiaaliin että materiaalin ja mittapään välillä vaikuttavat voimat. Näiden kahden välillä vaikuttavasta resonanssista voidaan laskea mitattavan materiaalin kimmomoduuli. Wagner et al. tulokset on esitetty kuvassa 2.2. [25]



Kuva 2.2. Wagner et al. tulokset. Kimmomoduulin lasketut arvot, käyttäen kolmea eri laskumallia [25].

Makroskooppisille nanoselluloosamateriaaleille on myös tehty aiempia lujuusmittauksia. Nämä mittaukset on tehty joko komposiiteille, joissa on nanoselluloosaa osana, tai vetokokeita nanoselluloosakalvoille. Nämä mittaukset eivät ole suoraan verrannollisia tässä työssä tehtyihin taivutusmittauksiin, sillä tässä työssä mitattiin puhtaasta selluloosasta tehtyjen kiinteiden putkien lujuutta. Komposiittien lujuusmittauksissa mitataan lähinnä komposiitin lujuuden muutoksia, kun siihen lisätään nanoselluloosaa. Nanoselluloosakalvoilla puolestaan on erilainen rakenne kuin nanoselluloosaputkillä, ja kalvoille on tehty ainoastaan vetokokeita (lienee itsestään selvää, että taipuisat kalvot eivät sovellu taivutuskokeisiin). Joka tapauksessa on tarkoituksenmukaista käydä läpi millaisia arvoja aikaisemmat tutkimukset ovat saaneet, että saadaan edes suuntaa antavaa vertailukelpoista tietoa.

Henriksson et al. (2008) testasivat nanoselluloosapaperin eri laatuja, joilla oli eri huokoisuus ja moolimassa. Näytekappaleille suoritettiin yksiakselinen vetokoe, jossa mitattiin voimaa sekä venymää. Tutkijoiden tärkeimmät havainnot olivat että suhteellisen korkea lujuus johtui nanofibrillien kestävydestä sekä nanofibrillien verkostoituneesta rakenteesta. Henriksson et al. huomasivat myös että moolimassa korreloi vetolujuuden kanssa. Nanoselluloosan suuri sitkeys taas johtui nanofibrillien sekä nanofibrillien muodostaman verkoston deformaatiosta. Tutkimuksessa saatujen vetokokeiden tulokset on esitetty kuvassa 2.3. Henriksson et al. mittaamat muut arvot, kuten eri materiaalien huokoisuus, kimmomoduuli, myötölujuus, vetolujuus, ym. arvot on esitetty taulukossa 2.1. [63]

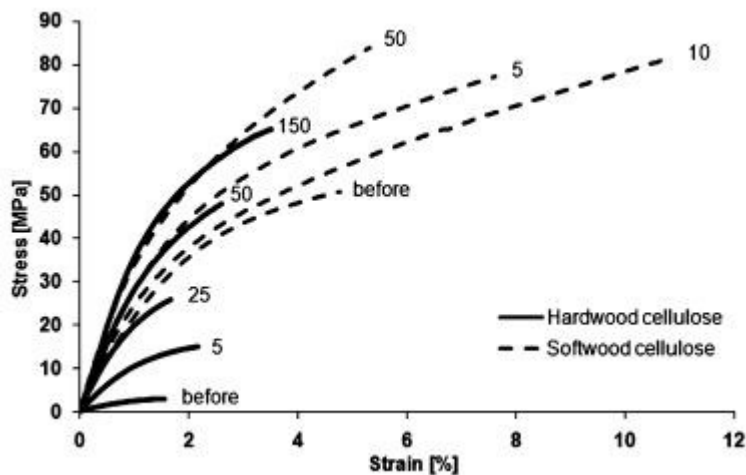


Kuva 2.3. Henriksson et al. vetokokeiden tulokset. [63]

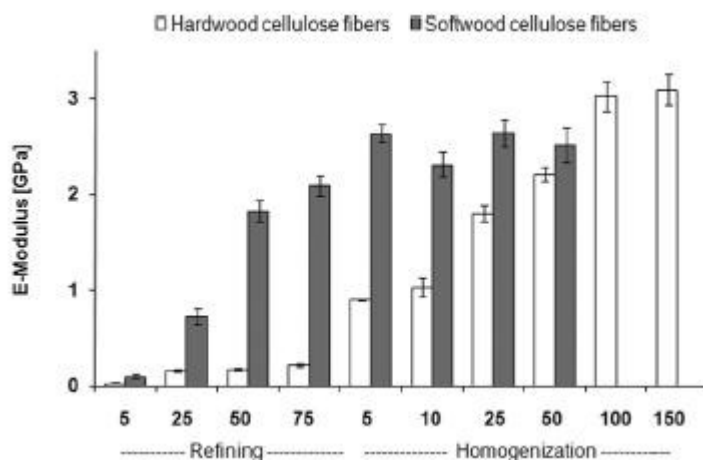
Taulukko 2.1. Henriksson et al. mittaamat materiaaliarvot. [63]

Materiaali	Huokoi- suus	Kimmomoduuli	myötölujuus	murtolujuus	murtove- nymä	Murtumiseen vaadittu energia
DP-410	20 %	13,7 GPa	81,5 MPa	129 MPa	3,3 %	3,0 MJ/m ³
DP-580	24 %	10,7 GPa	83,6 MPa	159 MPa	6,4 %	7,1 MJ/m ³
DP-820		10,4 GPa	83,6 MPa	181 MPa	7,4 %	9,1 MJ/m ³
DP-1100	28 %	13,2 GPa	92,2 MPa	214 MPa	10,1 %	15,1 MJ/m ³

Stelte ja Sanadi testasivat eri selluloosakalvojen lujuutta vetokokeissa. Tutkijat valmistivat kalvoja korkeapainehomogenisoinnin avulla. Kalvot valmistettiin joko kovista puulajeista (hardwood) tai pehmeistä puulajeista (softwood). Lujuusmittausten lisäksi tutkijoiden tärkeimmät havainnot olivat, että pehmeät puulajit oli helpompi fibrilloida nanoselluloosaksi, kun taas kovat puulajit vaativat merkittävästi enemmän käsittelykertoja sekä suodatuksen, jossa suurimmat kuituagregaatit suodatettiin pois. Stelten ja Sanadin mittaama jännitys-venymäkuvaaja on esitetty kuvassa 2.4. Tutkimuksessa mitattu kimmomoduuli ja käsittelykertojen vaikutus siihen on esitetty kuvassa 2.5. [64]

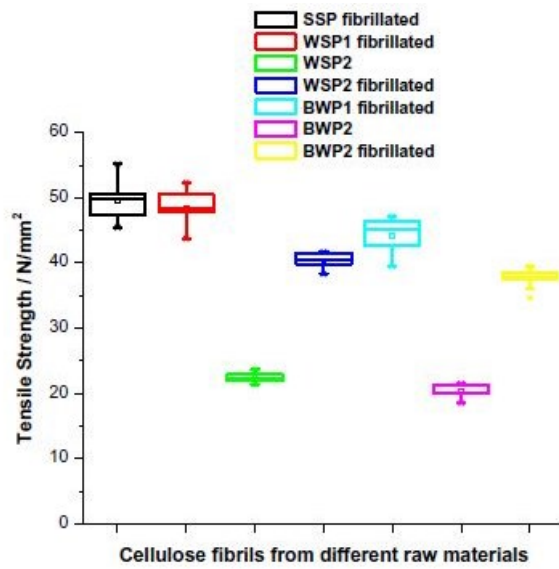


Kuva 2.4. Stelten ja Sanadin nanoselluloosakalvojen jännitys-venymäkuvaaja.[64]

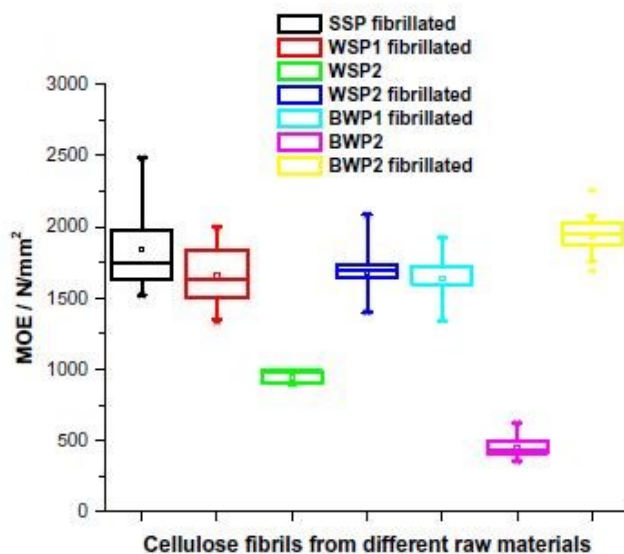


Kuva 2.5. Stelten ja Sanadin mittaama kimmomoduuli.[64]

Zimmermann et al. [11] tutkivat eri lähteistä saatavien nanoselluloosakalvojen lujuuksia vetokokeissa. Selluloosan lähteinä käytettiin kuusesta (softwood sulfite pulp), vehnän korsista, puhdistetusta pyökkipuutavarasta, puhdistetusta kuitupuuvillamassasuspensiosta sekä jalostetusta kuitupitoisesta selluloosasuspensiosta saatavaa nanoselluloosaa. Kuusesta ja vehnän korsista saatava selluloosa ajettiin myllyn läpi, jotta niiden kuitujen kokoa saatiin pienennettyä. Tämän jälkeen materiaalit ajettiin korkeapainefluidisaattorin läpi, jotta lähdemateriaaleista saatiin tehtyä nanoselluloosaa. Tutkijat valmistivat selluloosamassasta kalvoja, joita testattiin vetokokeissa. Vetokokeiden tulokset on esitetty kuvassa 2.6., kun taas kimmomoduulin arvot on esitetty kuvassa 2.7.

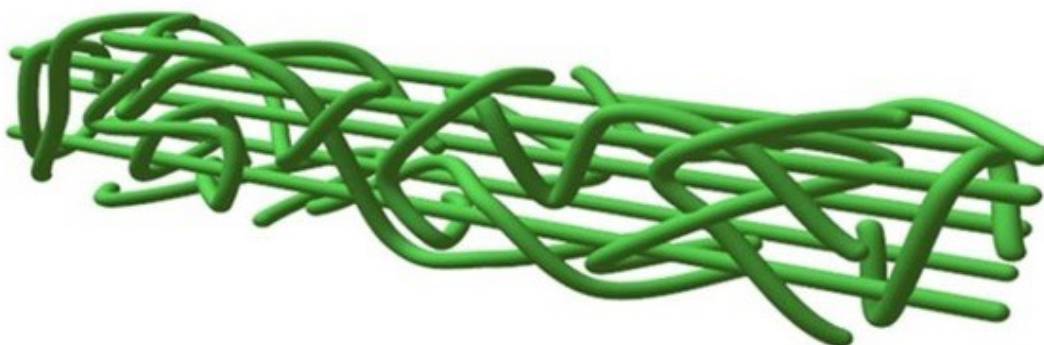


Kuva 2.6. Zimmermann et al. vetokokeiden tulokset. N/mm^2 jännitys vastaa yhtä megapascalaa.[11]

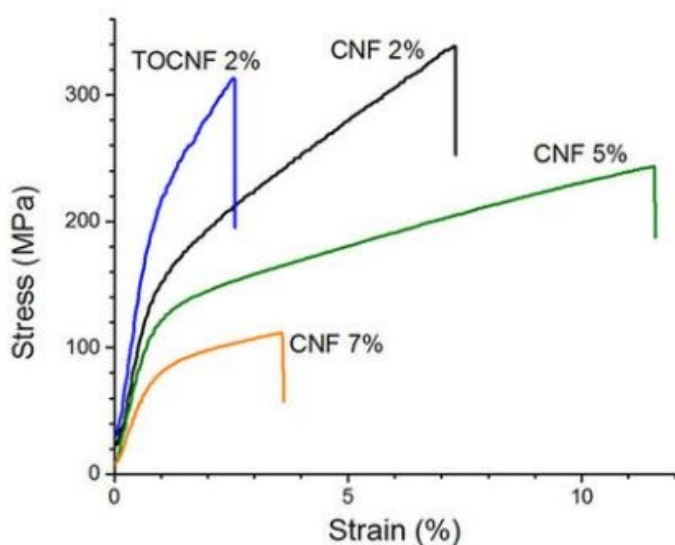


Kuva 2.7. Zimmermann et al. mitaama kimmomoduuli. N/mm^2 jännitys vastaa yhtä megapascalaa.[11]

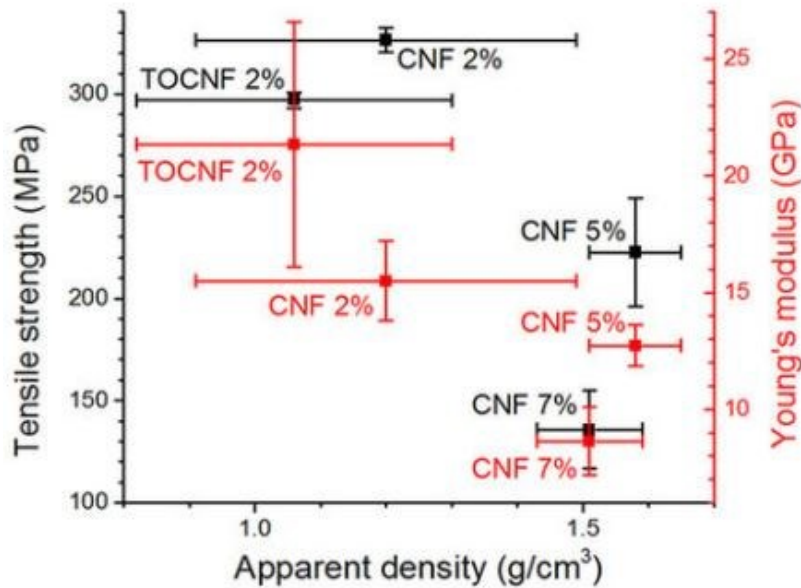
Lundahl et al. tutkivat nanoselluloosafilamenteista jatkuvaa kuitua. Yksittäisillä selluloosananofibrilleillä voi olla melko korkea lujuusarvo, mutta kun kiteet muodostavat isompia selluloosananofibrillikokonaisuuksia, lujuusominaisuudet yleensä heikkenevät. Tämä johtuu fibrillien satunnaisesta asetoitumisesta. Mikäli fibrillit voitaisiin orientoida samansuuntaiseksi, materiaalin lujuusominaisuudet paransivat huomattavasti. Tutkijat syöttivät nanoselluloosamassaa suuttimeen, jossa virtaus orientoi fibrillit samansuuntaisesti. Tutkijoiden oma kaavakuva kuitujen orientoitumisesta on esitetty kuvassa 2.8. Fibrillit orientoituivat samansuuntaisesti kahden eri prosessin ansiosta: toisaalta monet kuidut myötäilivät suuttimen seinää, kun taas toisaalta virtaus auttoi joitakin fibrillejä tarttumaan toisiinsa pitkittäissuunnassa. Tutkijat kokeilivat myös eri pitoisuuksia sekä eri lähteistä saatavaa selluloosamassaa. Tutkijat myös totesivat että fibrillien orientaatiolla todella oli merkitystä lujuusominaisuuksien kannalta. Tämä menetelmä tuotti vetolujuudeltaan melko vahvoja filamentteja. Parhaimmillaan näytteillä oli n. 320 MPa vetolujuus (vrt. 200 MPa normaali rakenneteräs) ja myös sitkeysominaisuudet vaikuttivat hyvältä, joskin nämä materiaaliominaisuudet pätevät vain yhdessä suunnassa. Tällä tavalla voitaisiin tuottaa kuituja, jotka sopisivat hyvin komposiitteihin tai tekstiileihin, joskin nanoselluloosan vedenkestävyys, tai ennemminkin sen puute jäi tutkimuksen osalta ratkaisemattomaksi ongelmaksi. [65]



Kuva 2.8. Kuitujen orientoituminen suuttimessa. [65]

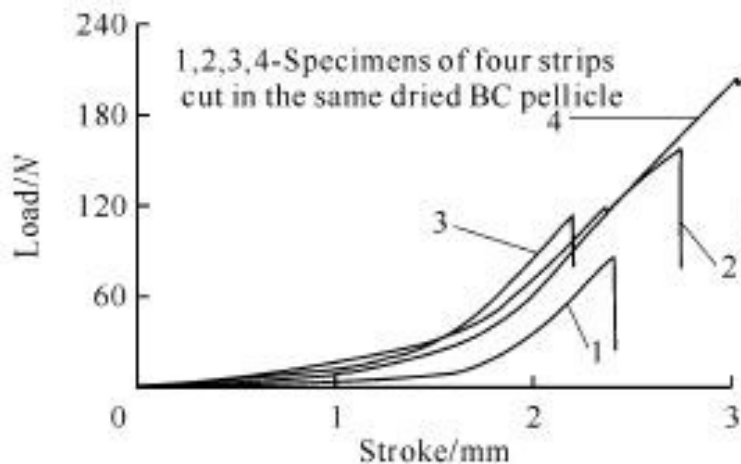


Kuva 2.9. Lundahl et al. vetokokeiden tulokset. [65]



Kuva 2.10. Lundahl et al. vetolujuudet sekä kimmomoduulit. [65]

Sun et al. testasivat bakteerinanoselluloosakalvojen lujuusominaisuuksia. Tutkijat valmistivat uunissa 15 mm x 80 mm kalvoja, jotka altistettiin vetokokeelle. Tutkijat saivat vahvimman testikappaleensa vetolujuudeksi 75,2 MPa, kimmomoduuliksi 1,2 GPa sekä murtovenymäksi 12,3 %. Vastaavasti keskimääräiset arvot olivat vetolujuudelle 51,4 MPa, kimmomoduulille 1,1 GPa ja murtovenymälle 10,4 %. Sun et al. tulokset on esitetty kuvassa 2.11. [66]



Kuva 2.11. Sun et al. vetokokeiden tulokset. [66]

Nanoselluloosan mekaanisen lujuuden kokonaiskuvan kannalta on hyvä verrata saatuja mittaustuloksia myös muihin materiaaleihin. Tätä on vetänyt yhteen Moon [33] artikkelissaan. Alla taulukossa on kyseisestä julkaisusta kopioitu yhteenveto, missä eri materiaalien lujuusominaisuuksia on verrattu ja suhteutettu materiaalin painoon.

Taulukko 2.2. Nanoselluloosan ja vahvikemateriaalien ominaisuudet. [33]

Materiaali	τ (g/cm ³)	VT(GPa)	KA (GPa)	ET (GPa)
Kevlar-49 kuidut	1.4	3.5	124–130	2.5
Hiilikuitu	1.8	1.5–5.5	150–500	-
Rautalanka	7.8	4.1	210	-
Savihiutaleet	-	-	170	-
Hiilinanoputket	-	11–63	270–950	0.8–30
Boorinanokristallit	-	2–8	250–360	-
Selluloosananokiteet	1.6	7.5–7.7	110–220	10–50

T = tiheys, VT = vetolujuus, KA = kimmomoduuli aksiaalisuunnassa, KT = kimmomoduuli poikittaissuunnassa.

3 Materiaalit ja menetelmät

3.1 Nanoselluloosakappaleiden valmistus

Nanoselluloosasta voi valmistaa kiinteitä kappaleita, mutta nanoselluloosa materiaalina asettaa ainutlaatuisia haasteita. Valmistusprosessin jälkeen nanoselluloosasuspensio sisältää noin 98 painoprosenttia vettä. Kun em. nanoselluloosamassasta poistetaan vesi, aine ottaa kiinteän muodon. Koska raaka-ainasta nanoselluloosasta niin suuri osa on vettä, valmiin kappaleen tilavuus on merkittävästi pienempi kuin lähdemateriaalin, josta se tehdään. Tilavuudesta katoaa arviolta 97–98 %. Lisäksi nanoselluloosa materiaalina tuottaa lisähaasteita, koska kuivuessaan materiaaliin syntyy voimakas kierteinen orientaatio. Nanoselluloosaa voi kuivattaa kiinteässä muotissa, joka ei salli materiaalin vääntymistä, mutta tällöin materiaali vääntyy välittömästi muotista irrotettaessa. Lisäksi kuivuessa tapahtuva merkittävä tilavuuden muutos asettaa haasteita muotin suunnitteluun. Koska materiaalin tulee kuivua kauttaaltaan, se asettaa rajoitteita valmistettavien kappaleiden koolle. Mikäli valmistettavien kappaleiden seinämät ovat liian paksut, vaarana on että kappale ei kuivu kokonaan ja tasaisesti, vaan se jää sisältä osittain kosteaksi.

Nanoselluloosasta on mahdollista valmistaa putkia. Tämä tapahtui tässä työssä käytetyllä menetelmällä niin, että materiaalia kuivatettiin putkimaisen muotin ympärille. Kuivattaminen oli helpointa tehdä uunissa. Materiaali kutistuu näin toimittaessa edellä kuvatun määrän, mutta muotin ansiosta kappaleen sisähalkaisija pysyy vakiona. Nanoselluloosa pyrkii myös vääntymään, mutta vääntymisen tapahtuu putkimaisen muotin ympärille siten, että kappaleista tulee putken muotoisia.

Putkien valmistamisessa käytettiin alustana putkea, jonka sisähalkaisija oli 15 mm. Materiaalia aseteltiin putken ympärille noin 5 millimetrin kerros. Uunissa materiaali kutistui putken ympärille. Kuitenkin johtuen materiaalin epätasaisuudesta sekä vääntymisestä, näin valmistettujen putkien ulkohalkaisija vaihteli hieman. Yksikerroksisten putkien seinämien paksuudeksi asettui keskimäärin 0,65 mm (vaihteluväli 0,5–0,8 mm). Putkien pituudeksi tuli 80 mm, tosin näytteitä mitattiin vain 65 mm matkalta. Näytteissä, joissa kerrokset valmistettiin useammista aineista, raakamateriaalit sekoitettiin keskenään ennen muottiin asettamista. Putket, joissa oli useampi kerros, valmistettiin kerros kerrokselta. Eli ensin valmistettiin ja kuivattiin yksi putki ja käytettiin sitä toisen kerroksen pohjana. Näytteiden mitat on esitetty tarkemmin liitteessä 3.

Lisäksi koeluonteisesti haluttiin testata aiemmin testaamatonta menetelmää, jossa massa kuivatetaan alipainesäkinä. Kokeissa käytettiin metallilevyä, jonka päälle asetettiin nanoselluloosaa, sekä muotissa käytettävä muotoiluosa mikäli sellaisia käytettiin. Muottiin kiinnitettiin tyhjiöpumppu, jolla muottiin voidaan tuottaa 50 mbar absoluuttinen paine. Pumppu tuottaa muottiin niin alhaisen paineen, että muotissa oleva vesi höyrystyy ja keräytyy pumpun vesilukkoon. Tätä menetelmää käytettäessä muotin koko vaihtelee kappaleen koon mukaan: toisin sanoen tilavuuden suuri muutos ei ole ongelma. Haittapuolena on se, että veden poistaminen kestää kauan, noin 2 vuorokautta. Käytettävissä ei ollut kosteusanturia, millä loppukosteus olisi ollut mitattavissa. Joissain tapauksissa kappaleet vääntyivät irrottamisen jälkeen, minkä todennäköisenä syynä oli kappaleisiin jäänyt kosteus. Toisaalta menetelmällä pystyttiin valmistamaan suoria levyjä ja pieniä muotoiluja kappaleita. Tällä menetelmällä valmistetut kappaleet on esitetty kuvissa 3.1 ja 3.2. Kuvassa

3.1 oleva kappale epäonnistui, koska muotin paine puristi materiaalia muotin reunoilta ulos. Materiaalia lähti myös muotin päältä, minkä johdosta kappaleeseen syntyi reikiä. Kappale otettiin myös liian aikaisin ulos muotista, joten se ei ollut täysin kuiva, mikä puolestaan johti kappaleen vääntymiseen.



Kuva 3.1. Muotilla valmistettu astia. Epäonnistunut koekappale.



Kuva 3.2. Tyhjiömuotilla valmistettu levy. Päällä oleva jälki johtuu imuletkun painaumasta.

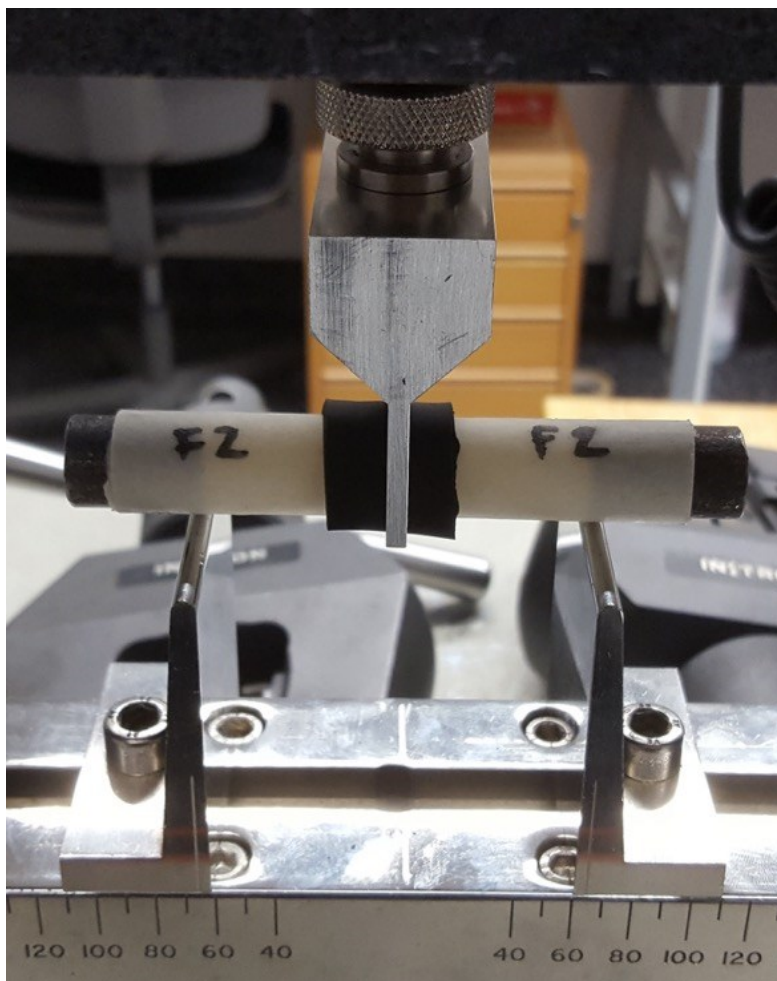
3.2 Mittaukset

3.2.1 Taivutuskoe

Mittaukset suoritettiin kolmipistetaivutustesteinä käyttäen Instron 4204 -mittauskonetta. Putkien valmistustavan rajoitteista johtuen putkista tuli ohutseinäisiä, mikä asetti rajoitteita mittaustyylille. Putkien reunoilla ja mittauspään kohdalla pistejännitys kasvoi niin suureksi, että putkien seinämät alkoivat hajota näiden pisteiden kohdalla ennen kuin putket alkoivat taipumaan. Näiden ongelmien ehkäisemiseksi valmistettiin erillinen mittauspää jossa oli kaareva lovi, joka myötäilee putken muotoa. Tähän loveen asetettiin lisäksi pehmuste tasaamaan jännitystä (kuva 3.1). Putkien päihin puolestaan asetettiin holkit jotka kantoivat pistejännityksen, niin etteivät seinämät pettäisi (kuva 3.2). Holkit asetettiin siten että ne ulottuivat ainoastaan näytetelineen reunaan asti. Toisin sanoen ne oli asetettu siten, että ne eivät vääristäisi taivutusmittaustuloksia. Pistejännityksiä ei olisi tarvinnut tasata, mikäli testikappaleet olisivat olleet umpinaisia, mutta materiaalin valmistusmenetelmien asettamien rajoitteiden takia umpinaisten tankojen valmistaminen ei ollut mahdollista.



Kuva 3.1. Taivutuskokeessa käytetty mittauspää.



Kuva 3.2. Näytekappaleen asettelu. Holkit suojaavat näytekappaletta liian suurilta pistejännityksiltä.

Testilaitteen manuaalin mukaan testipään paikan mittaus toimii $\pm 0,1$ mm tarkkuudella [67]. Vastaavasti testikappaleiden rikkomiseen tarvittavan voiman mittauksena käytettiin ± 1 % kokonaisvoimasta, paitsi mikäli voima alitti 2 % käytettävän mittapään nimellisvoimasta. Koska manuaali ei kerro tarkkuutta ideaalialueen ulkopuolella ja koska kiinnostavimmat tulokset löytyvät voimissa jotka mitataan ideaalialueella, tämä huomio ideaalialueesta on jätetty pois merkityksettömänä. Koneelle on myös määritetty aksiaalinen jäykkyys, joka on 75 kN/mm. Korkeimmat kokeessa mitatut voimat olivat 1,6 kN luokkaa, joten aksiaalisesta jäykkyydestä johtuva epätarkkuus on maksimissaan 0,02 mm, mikä kalpenee paikoitustarkkuuden rinnalla. Toisin sanoen tämäkin on todettu käytännössä merkityksettömäksi. Paikoitustarkkuuden, $\pm 0,1$ mm, vaikutus kuvaajissa käytettyyn taivutusjännitykseen oli ylipäättään minimaalinen ($\pm 0,0015$ mm/mm). Käytännössä siis ainoa tarkkuuteen merkittävästi vaikuttava tekijä on voiman mittauksesta johtuva ± 1 % epätarkkuus. Kuvaajat, joissa kaikki epätarkkuus oli otettu huomioon, olivat käytännössä identtisiä verrattuna kuvaajaan, jossa muita kuin ± 1 % epätarkkuutta ei ollut otettu huomioon.

Mittauslaite antaa valmiit jännitys-venymäkuvaajat umpinaisille putkille. Mutta mitatut näytteet eivät olleet umpinaisia, joten mittauksista otettiin venymä ja voima jonka perusteella laskettiin näytteessä vallitseva jännitys. Jännityksen laskemiseen käytettiin kaavaa 3.1.

$$\sigma(x, y) = \frac{M_z(x)}{I_z} + \frac{N(x)}{A(x)} \quad (3.1)$$

Tähän kaavaan voidaan sijoittaa $M_z(x) = \frac{1}{2}F(-x + L)$, $I_z = \frac{\pi}{64}(D^4 - d^4)$ ja $N(x) = 0$. Lisäksi, koska jännityshuippu löytyy keskeltä, putken ylä- ja alapinnoilta, voidaan kaavaan sijoittaa vielä $x = \frac{1}{2}L$ ja $y = \frac{1}{2}D$. Tällöin saadaan kaava 3.2:

$$\sigma = \frac{DLF}{\frac{\pi}{8}(D^4 - d^4)} \quad (3.2)$$

Tähän kaavaan voidaan sijoittaa putken ulkohalkaisija, D (liite 2), sisähalkaisija d (laskuissa käytetty keskiarvoa 15,256 mm), L (65 mm) sekä F (kunkin näytteen kestävä voima). Kaikki kuvaajat on laskettu Matlab-ohjelmistolla käyttäen näitä kaavoja.

Putkien valmistusmateriaalina käytettiin VTT:n valmistamaa CNF nanoselluloosaa. VTT käytti materiaalin jauhamiseen Masuko 3 myllyä. Valmistuksessa ei käytetty kemiallisia käsittelyitä. Nanoselluloosan valmistuksessa käytetty puumateriaali vaihteli hieman näytekappaleiden välillä. Tarkemmat tiedot käytetyistä materiaaleista näkee taulukosta 3.1. Selluloosasta tehtiin kiinteitä putkia kuivattamalla materiaalia uunissa putken ympärille. Lujuusmittauksissa jokaisesta näytteestä mitattiin 5-6 testikappaletta.

Taulukko 3.1. Näytekappaleiden koostumus.

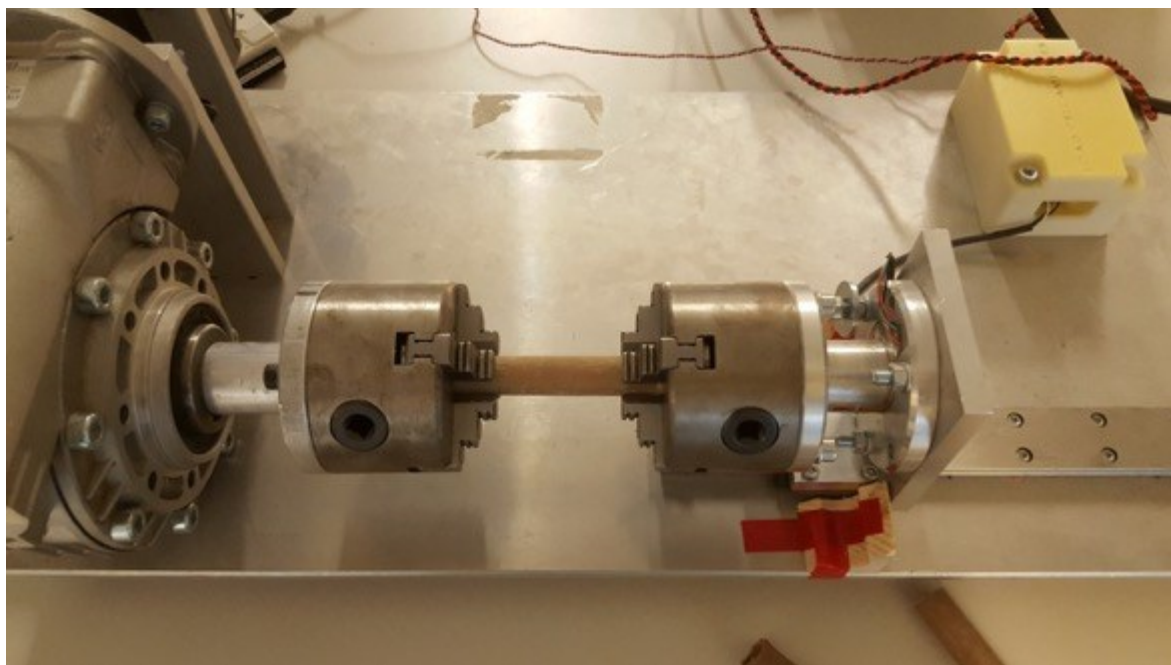
Näyte	Materiaali 1	Materiaali 2	Materiaali 3	Kerroksia
A	100 % Koivu			1
B	90 % Koivu	10 % Nanolign.		1
C	100 % Mänty			1
D	90 % Mänty	10 % Nano		1
E	74 % Mänty	18 % Glyseroli	8 % Nanolign.	1
F	80 % Mänty	20 % Glyseroli		1
G	100 % Mänty	päällä Ioncell-F neulos		1
H	100 % Mänty			2
I, 1. krs	100 % Mänty			2
I, 2. krs	80 % Mänty	20 % Glyseroli		2
J, 1. krs	80 % Mänty	20 % Glyseroli		2
J, 2. krs	100 % Mänty			2
K	100 % Mänty			3
L	99 % Mänty	1 % CMC		1

Taulukossa oleva lyhenne nanolign. viittaa AaltoCell nanoselluloosaan. AaltoCell nanoselluloosa on ligniinipitoista kristallisoitua nanoselluloosaa. Taulukossa esiintyvä CMC puolestaan tarkoittaa karboksyylimetyyliselluloosaa. Karboksyylimetyyliselluloosaa käytetään mm. ruokateollisuudessa sakeuttamisaineena. Glyserolia taas käytetään muoveissa pehmentimenä, joten on hyödyllistä testata ajaako se saman asian nanoselluloosan lisäaineena.

3.2.2 Vääntökoe

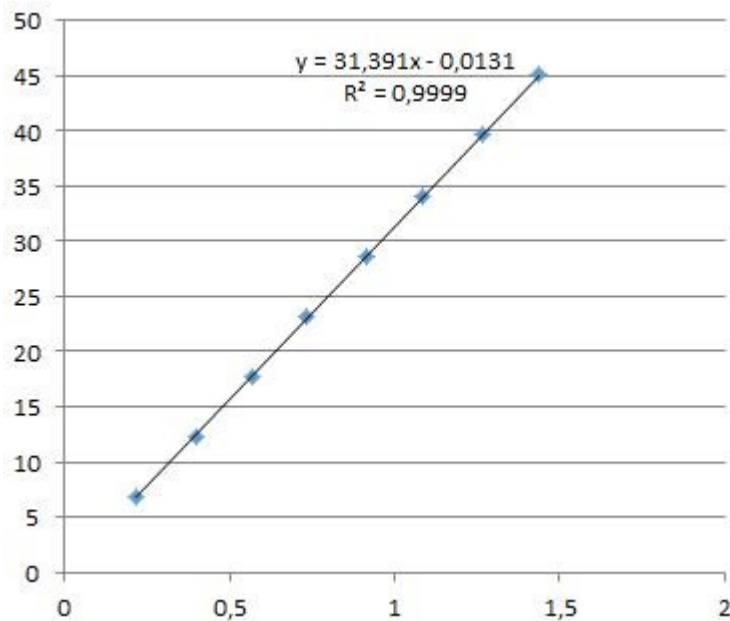
Vääntökokeessa mitattavien putkien C-näytesarja on valmistettu sataprosenttisesti männystä. Taas E-näytesarja oli 74 % mäntyä, 8 % AaltoCell nanoselluloosaa ja 18 % glyserolia. Putket sahattiin mittausta varten kahtia, jotta mitattavia näytteitä saataisiin tuplamäärä. Mittauksissa saman putken eri osat on eroteltu nimeämällä ne A:ksi ja B:ksi. Putkissa oli pieniä mekaanisia epätasaisuuksia.

Putkien vääntömomentin kestävyys mitattiin tarkoitukseen valmistetulla vääntömomentin mittausrakenteella. Laite toimii siten, että sähkömoottoriin on kiinnitetty alennusvaihteet, jotka pienentävät moottorin nopeutta ja samalla kasvattavat vääntömomenttia. Moottorin päähän on kiinnitetty inkrementaalianturi, joka mittaa kulmaa 0,18 asteen tarkkuudella. Laitteessa on myös sorvin istukat, joihin testattavat putket voidaan kiinnittää. Laitteen toisella puolella, paikallaan olevassa sorvin istukassa on venymäliuskat, joilla voidaan mitata istukkaan (ja siten putkeen) kohdistuva voima, josta puolestaan saadaan selville vallitseva vääntömomentti. Mittauslaitteisto on esitetty kuvassa 3.3. [68]



Kuva 3.3. Vääntökokeessa käytetty mittauslaitteisto.

Koneessa olevat venymäliuskat piti kalibroida jotta saadaan selville mikä volttilukema vastaa mitäkin vääntömomentin arvoa. Kalibrointi suoritettiin käyttämällä 445 mm pitkää metallitankoa, jonka päähän kiinnitettiin käsipainoja. Johtuen sorvin istukan kiinnityksestä tanko oli 15° kulmassa. Kun huomioidaan sekä tangon kulma, että painojen etäisyys akselilta, voidaan laskea hyvin tarkasti laitteeseen vaikuttava momentti. Kun tiedetään laitteeseen vaikuttava momentti, sekä sitä vastaava liuskojen antama volttiarvo, näistä voidaan laskea yhtälö volttien muuttamiseksi Newtonmetreiksi. Kalibrointikuvaaja on esitetty kuvassa 3.4. Anturin antamissa volttiarvoissa oli jonkin verran kohinaa, minkä takia volttiarvoina käytettiin tuhannen arvon keskiarvoa. Arvot asettuivat suoralle todella hyvin, joten kalibrointi on melko tarkka. Kalibrointiarvoilla on korkea selitysaste (R^2 on 0,9999) eli arvot asettuivat suoralle todella hyvin.



Kuva 3.4. Kalibrointidata.

Signaalien keräämisessä käytetty mittalaatikko, National Instruments:in NI-USB 6009, ei pystynyt ajastamaan digitaalista laskurisignaalia. Tämän takia digitaalinen signaali kaapattiin analogisen liitännän kautta, ja kaapattu analoginen signaali muokattiin käyttökelpoiseksi varta vasten tähän tarkoitukseen tehdyllä tietokonekoodilla. Koodi laski signaalista sekä nousevat reunat, että laskevat reunat. Laskevat reunat tulkittiin puolikkaiksi kierroksiksi. Tällöin saatiin enemmän mittapisteitä, ja siten tarkempia tuloksia.

Putkessa vallitseva maksimileikkausvoima laskettiin alla olevalla kaavalla 3.2:

$$\tau^{max} = \frac{a}{I_p} * M_v \quad (3.2)$$

Jossa a on putken ulkosäde, M_v on vääntömomentti, ja I_p putken polaarinen jäyhyysmomentti. I_p on laskettu kaavalla 3:

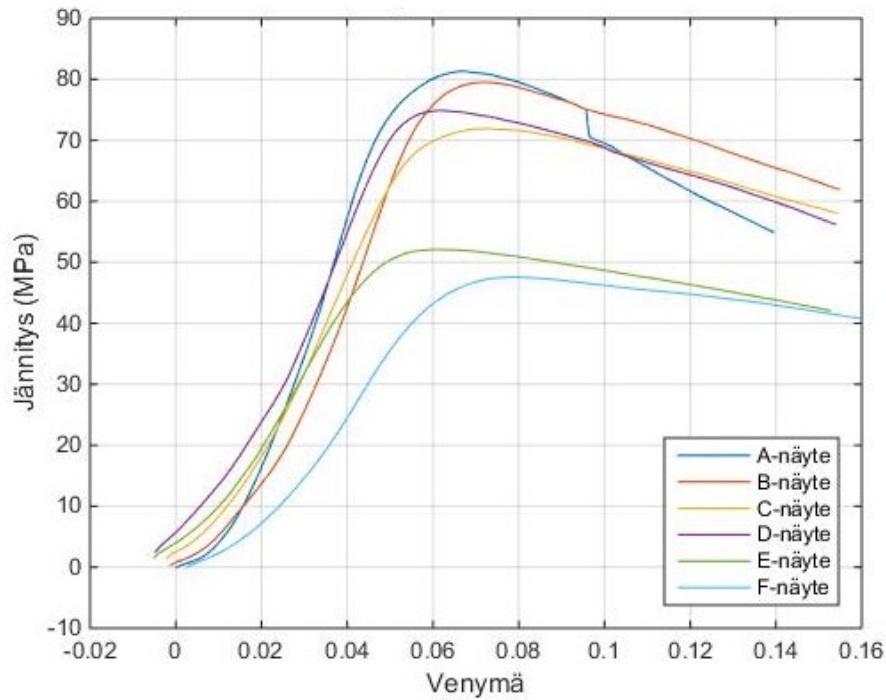
$$I_p = \frac{\pi}{2} (a^4 - b^4) \quad (3.3)$$

Kaavassa 3 oleva muuttuja b on putken ulkosäde. Itse mekaaninen laskenta suoritettiin samalla koodilla, joka muunsi analogisen signaalin digitaalseksi. Koodiin syötettiin sisä- ja ulkosäteen keskiarvot, jolloin koodi laski vääntömomentin perusteella putkessa vallitsevan jännityksen.

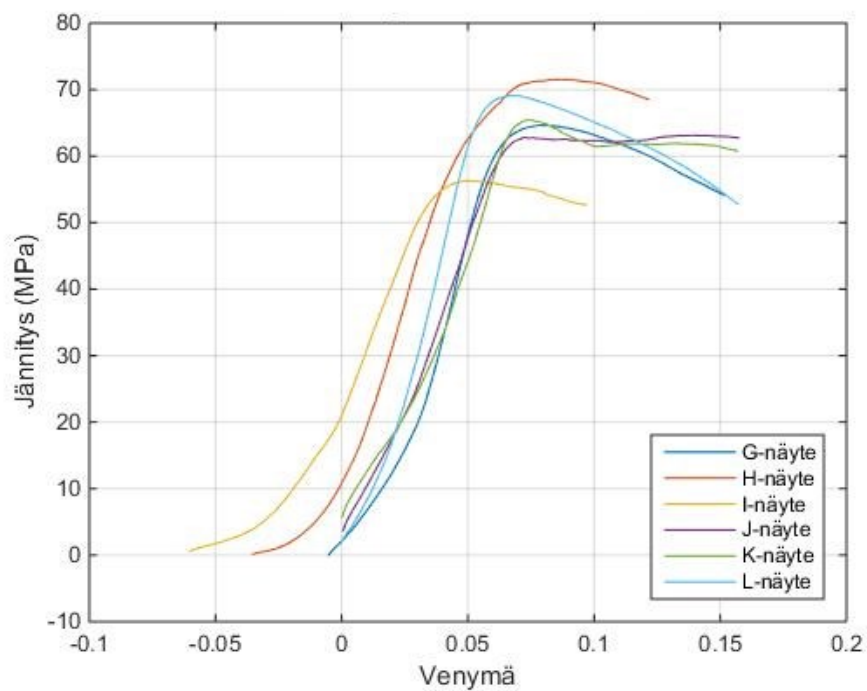
4 Tulokset

4.1 Taivutuskoe

Tulosten keskiarvot on esitetty kuvissa 4.1 ja 4.2. Tarkemmat, eriteltyt tulokset löytyvät liitteestä 2. Tulosten numeroarvot on esitetty taulukossa 4.1.



Kuva 4.1. Kuuden ensimmäisen näytteen tulosten keskiarvot.



Kuva 4.2. G-L näytteiden tulosten keskiarvot.

Taulukko 4.1. Materiaalien kestäjän jännityksen maksiminumeroarvot.

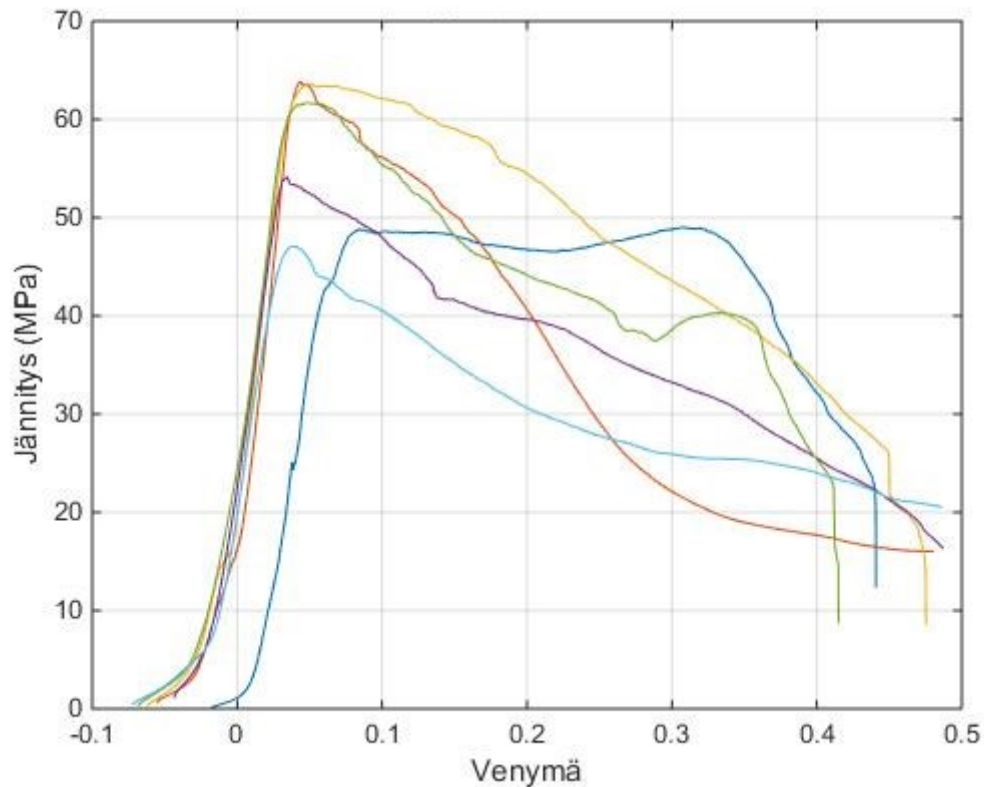
Näyte	Lujuus (MPa) keskiarvo	Virhemarginaali
A	81,33	±0,81
B	72,43	±0,72
C	71,9	±0,72
D	74,87	±0,75
E	52,1	±0,52
F	47,58	±0,48
G	64,63	±0,65
H	71,51	±0,72
I	56,3	±0,56
J	70,06	±0,70
K	65,47	±0,65
L	69,1	±0,69

Kuvasta 4.1. nähdään että näiden näytesarjojen perusteella kestävin näytesarja on A, joka sisältää 100 % koivua. Myös B-näytesarja, joka sisältää 90 % ja 10 % AaltoCell nanoselluloosaa, näyttäisi tulosten perusteella olevan lähes yhtä kestävä. Puolestaan männystä tehty näytteet C ja D eivät kestäneet aivan yhtä paljon jännitystä. Kuvasta 3.5. nähdään myös, että glyserolia sisältävät näytteet (E ja F) eivät kestä yhtä suurta jännitystä kuin muut näytteet. Tämä tulos oli odotettavissa, sillä glyserolia käytetään muoveissa pehmentimenä.

Näytesarjan G kappaleissa (kuva 4.2) on päällä Ioncell-F -neulos. Neuloksen tarkoitus on tehdä näytteistä sitkeämpiä. Kuitenkaan merkittävää eroa neuloksettomaan näytteeseen (vrt. näyte C) ei syntynyt, koska neule joustaa murtumakohtien ympärillä sen verran, että sen vaikutus jää vähäiseksi. Mikäli näytteille olisi voinut tehdä vetosauvakokeen, neule olisi saattanut vaikuttaa enemmän jännityksen jakaantuessa koko neuleen alueelle. H-näytesarja oli käytännössä identtinen C-näytesarjan kanssa, sillä erotuksella että H-näytesarjassa oli kaksi kerrosta materiaalia. Myös H-näytesarjan keskiarvokäyrä on melko lailla identtinen C-näytesarjan keskiarvokäyrän kanssa.

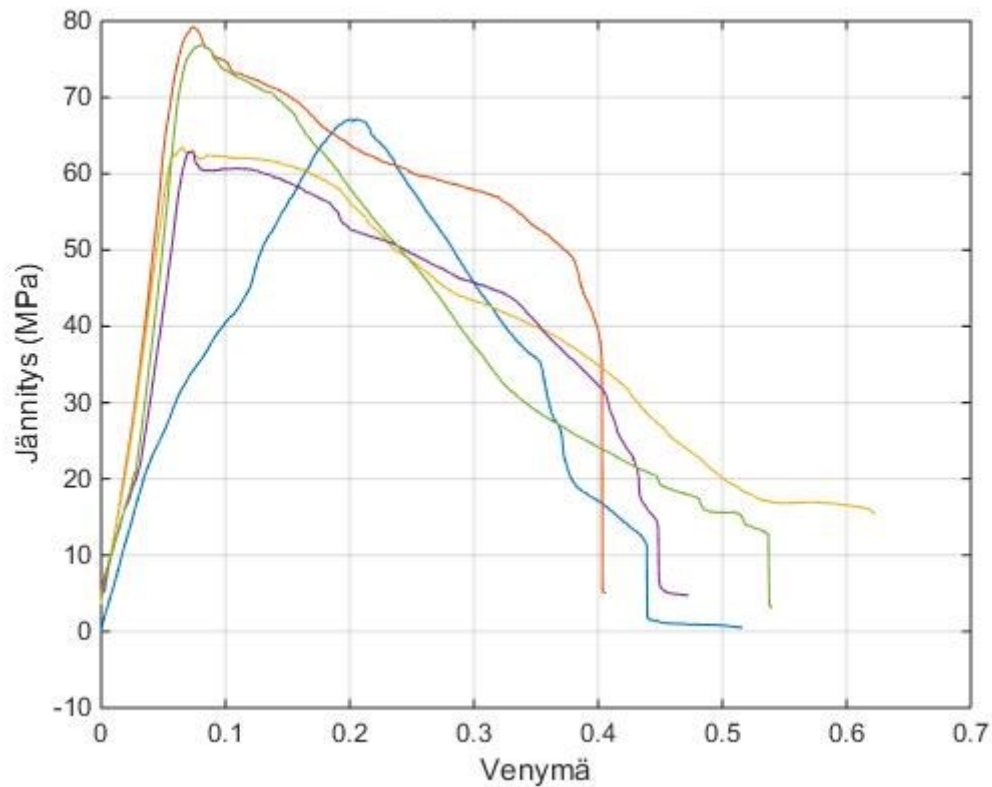
I- ja J-näytesarjat olivat muuten samanlaisia (toinen kerros 100 % mäntyä, toinen 80 % mäntyä ja 20 % glyserolia), sillä erotuksella että I-näytesarjassa glyseroli oli ulommassa näytteessä ja J-näytesarjassa glyseroli oli sisemmässä kerroksessa. Mittaustuloksista näkyy, että J-näytesarja kesti enemmän jännitystä kuin I-näytesarja. Tämä johtuu siitä, että J-näytesarjassa pehmeämpi ja sitkeämpi kerros oli sisempänä, kun taas kovempi kerros oli ulompana. Koska kovempi kerros oli ulompana, se auttoi kantamaan näytteeseen kohdistuvia pistejännityksiä (näytteet pyrkivät deformatumaan pistejännitysten vaikutuksesta ennen kuin alkavat murtua koko matkaltaan). I-näytesarjassa päällimmäinen pehmeämpi kerros taas ei kantanut pistejännityksiä yhtä hyvin, minkä takia näytesarjan kestävä jännityskin jäi pienemmäksi.

Taas K-näytesarjassa oli kolme kerrosta, jotka olivat kaikki 100 % mäntyä. K-näytesarjan kestävä jännitys jäi kenties hieman yllättäen pienemmäksi kuin yksi- ja kaksikerroksisten näytteiden kestävyys. Tämä on toisaalta hieman yllättävä tulos, koska voisi luulla, että lisäkerrokset auttavat materiaalia kestämaan pistejännityksiä. Alentunut lujuus johtuneesi siitä, että eri kerrokset eivät tartu toisiinsa kovin hyvin. Tämä näkyy myös murtuneissa kappaleissa: niissä eri kerrokset ovat murtuneet erikseen, eivätkä yhdessä, kuten voisi olettaa mikäli kerrosten väliset sidokset olisivat yhtä lujia kuin kerrosten sisäiset sidokset.



Kuva 4.3. I-näytesarjan näytteiden tulokset.

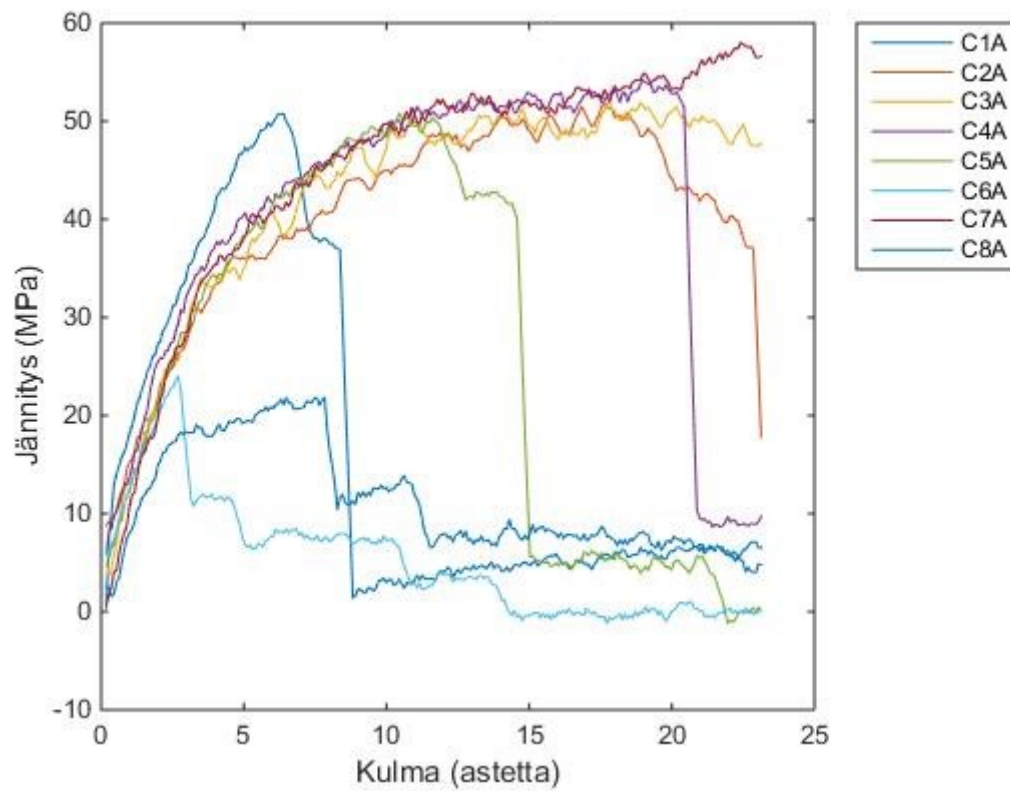
Tuloksissa oli myös muutamia yksittäisiä näytteitä, jotka on jätetty pois keskiarvoista, ja jotka käydään tässä erikseen läpi. I-näytesarjassa oli yksi tulos, jossa mittaustekniset ominaisuudet vaikuttivat merkittävästi tuloksiin (kuva 4.3, sininen käyrä). Tämän näytteen mittaamisessa käytettiin pehmustetta, joka oli tässä vaiheessa jo sen verran kulunut että se ei tasannut jännitystä riittävästi. Niinpä materiaali lähti ensin lommoutumaan pistejännityksen voimasta, ja vasta sen jälkeen taittumaan koko matkaltaan. Myös J-näytesarjan ensimmäisessä näytteessä oli samankaltainen ongelma (kuva 4.4, ensimmäinen näyte).



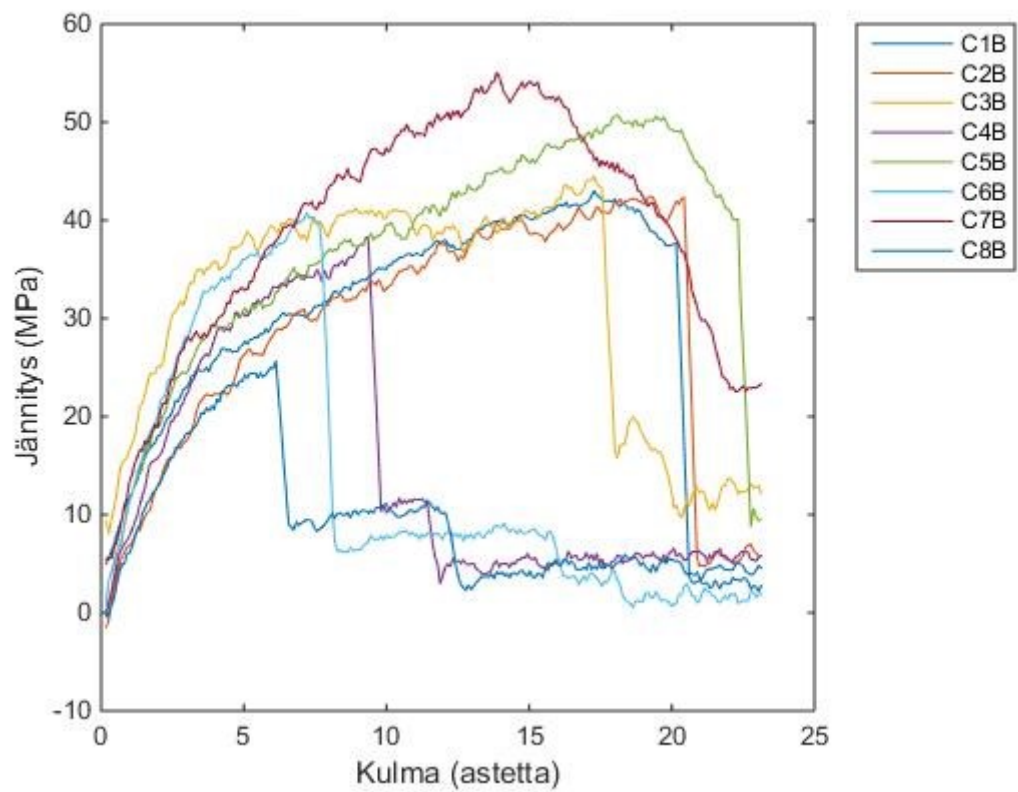
Kuva 4.4. J-näytesarjan näytteiden tulokset.

4.2 Vääntökoe

Vääntömomenttimittausten tulokset on esitetty kuvissa 4.4–4.7. Silmiinpistävää saaduille mittaustuloksille on se, että vaikka mitattujen kappaleiden välillä on suuria yksittäisiä eroja, voidaan todeta että osa putkista kesti selvästi vähemmän kuin suuren kulman saavuttaneet putket. Käyrien yleismuodosta voidaan päätellä että kappaleet käyttäytyivät mittauksen alkuvaiheessa varsin yhteneväisesti. Kiertokulman kasvaessa 5 asteen paikkeille vääntömomentti nousi nopeasti, tasoittui välillä 5–10 astetta, ja se vakiintui nopeasti 10 asteen jälkeen maksimitasoonsa. Mittauksissa C1A-C8A kaksi mittauskappaletta petti jo pienellä kääntökulmalla ja mittauksissa C1B-C8B yksi näyte rikkoutui varsin varhain ja kaksi vielä alle 10 asteen kulmassa. Mittaussarjassa B oli jonkin verran enemmän hajontaa. Näissä mittauksissa maksimijännitykseksi saatiin noin 50 MPa.

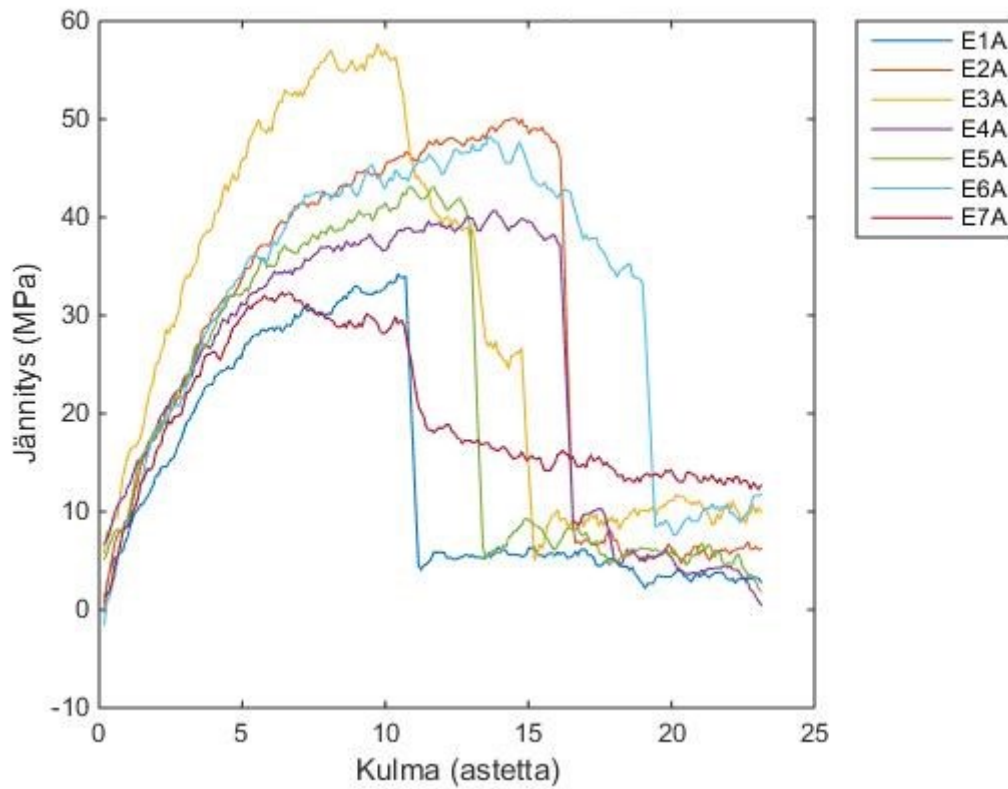


Kuva 4.4. C1A-C8A näytteiden tulokset.

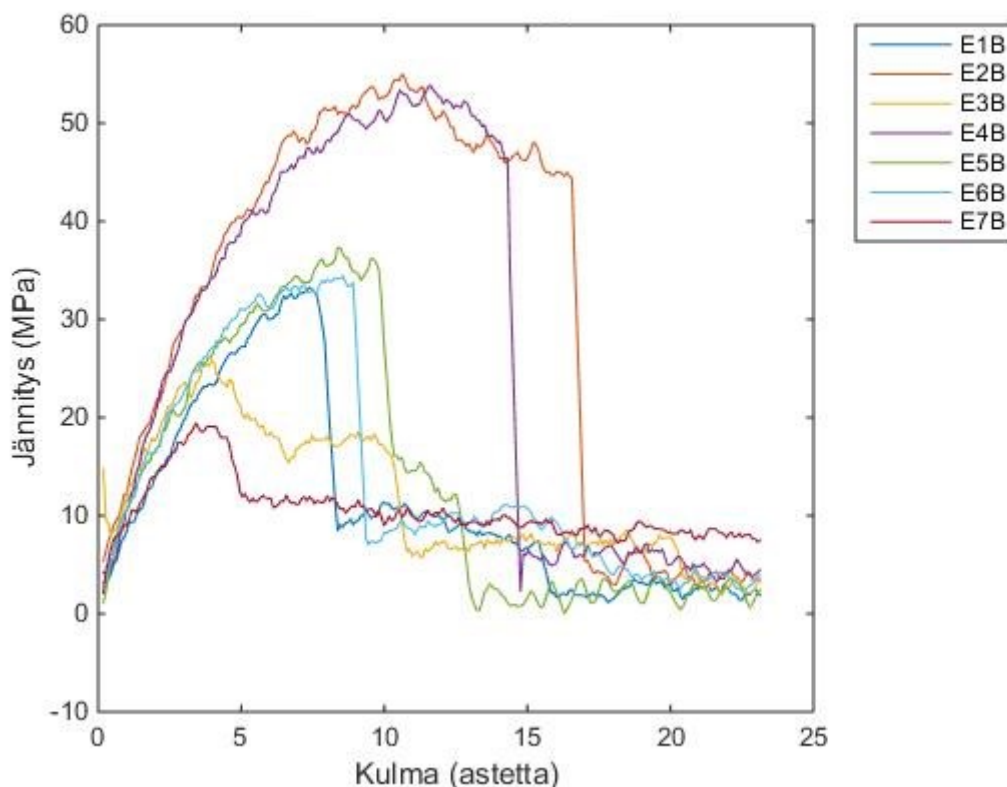


Kuva 4.5. C1B-C8B näytteiden tulokset.

E-näytesarjassa, jossa oli 74 % mäntyä, 8 % AaltoCell nanoselluloosaa ja 18 % glyserolia, tuloksissa oli jonkin verran enemmän hajontaa. Kappaleet murtuivat mekaanisesti myös pienemmällä käänkokulmalla ja näyttivät saavuttavan pienemmän maksimijännitystason. Keskimääräinen mittakappaleiden maksimaalisen jännitystaso nousi noin 40 MPa:han mutta kolme kappaletta kesti 50 mPa. Näytesarjassa B kaksi kappaletta murtuivat jo pienellä käänkokulmalla ja loput jakaantuivat vielä anomaalisesti kahteen ryhmään.



Kuva 4.6. E1A-E7A näytteiden tulokset.



Kuva 4.7. E1B-E7B näytteiden tulokset.

Mittaustuloksissa olevaa vaihtelua selittävät putkien valmistusmenetelmästä johtuva putkien epähomogeenisuus ja niihin jääneistä mekaanisista virheistä. Esimerkiksi kuvassa 4.4 olevassa näytteessä C8A putkessa oli läpimitaltaan n. 4mm reikiä, joista murtuminen alkoi hyvin varhaisessa vaiheessa. Toisin sanoen osan näytteiden muita heikempi kestävyys ei johdu nanoselluloosamateriaalin ominaisuuksien vaihtelusta sinänsä, vaan putkissa olleista mekaanisista epätasaisuuksista.

Putkista sahattuilla toisilla puoliskoilla (B-kappaleet, kuvat 4.5 ja 4.7) mitattu maksimijännitys oli noin 10 MPa pienempi kuin A-näytteillä. Selitys tuskin on tässäkin materiaaliominaisuuksien vaihtelu, sillä putket valmistettiin samassa erässä (A- ja B-kappaleet olivat saman putken eri päädyt). Mitattu ero lujuudessa johtui todennäköisesti putkien muodosta, sillä putkien sillä putkien B-päädyt olivat noin 0,1–0,3 mm ohuempia kuin A-päädyt (joskin arvot vaihtelivat melko paljon riippuen siitä, mistä kohtaa mitataan). Vaikka putkien lujuuslaskelmissa käytettiin mittaussarjan kappaleiden paksuuden keskiarvoa, voi olla että kappaleiden ohuempi pää oli suhteessa paksuuteen vielä heterogeenisempi ja jokin alue toimi murtuman alkukohtana. On oletettavaa, että tällainen voi heikentää rakennetta enemmän kuin pelkän keskiarvon perusteella voisi olettaa.

Vääntökokeilla saadut lujuusarvot olivat myös heikompia kuin taivutuskokeilla saadut, tämä on varsin yllättävä ja odottamaton tulos. On epätodennäköistä että ero voisi johtua käytetystä mittausten menetelmästä. Molemmat menetelmät pystyttiin kalibroimaan varsin tarkasti ja käytettyjen laskentakaavojen voidaan yleisellä tasolla todeta olevan valideja. Tulos herättää kysymyksen syntykö nanoselluloosasta näin valmistettujen kappaleiden sisällä kuitujen järjestäytymistä tiettyyn vallitsevaan suuntaan. Tulos olisi selitettävissä

parhaiten materiaalin anistrooppisuudesta: kuivuessaan ja materiaalin paksuuden oleellisesti vähentyessä nanoselluloosakuidut voivat suuntautua kutistumisen vaikutuksesta eri tavalla putken pituus ja radiaalisuunnissa. Muotteina toimivien putkien ympärille käpertyminen voisi ohjata kuituja järjestymään enemmän pituussuuntaisesti. Tämä mahdollinen anistrooppisuus kaipa lisätutkimusta. Anistrooppisesti järjestäytyneessä kappaleessa puhdas leikkausvoima saattaa irrottaa kerrokset toisistaan helpommin kuin pelkkä puristus- tai vetojännitys.

5 Pohdinnat

Kappaleiden valmistaminen nanoselluloosasta voitiin todeta varsin vaikeaksi johtuen nanoselluloosan taipumuksesta vääntyä ja kutistua kuivumisen edetessä. Kappaleiden valmistaminen on kuitenkin mahdollista muutamalla eri tavalla. Nanoselluloosamassaa voidaan asetella muottina toimivan putken ympärille ja kuivattaa, jolloin putken muoto estää massaa vääntymästä muodottomaksi. Nanoselluloosasta voidaan valmistaa levyjä prässäämällä. Lisäksi valmistamisen voitiin todeta olevan mahdollista myös tyhjiömuotilla, joskin kuivumisen etenemisen monitorointiin tulisi pystyä kiinnittämään huomiota. Tyhjiömenetelmässä vähänkään levyä monimutkaisempien muotojen valmistamisen todettiin olevan haastavaa, koska alipainesäkin nanoselluloosamassaan kohdistama paine pyrkii suuntaamaan massaa kohti muotin nurkkauksia. Valmistaminen tällä menetelmällä todettiin vievän myös varsin kauan aikaa, 1-3 vuorokautta per kappale.

Tässä työssä oli keskeisimpänä tavoitteena tutkia nanoselluloosan mekaanisia lujuusominaisuuksia. Lujuusominaisuuksia mitattiin sekä taivutus- että vääntökokeilla. Testattavana oli myös useita erilaisia materiaalin koostumuksia, seosaineita, kerroksia ja pinnoitusta. Materiaalin kestävä jännitys oli koostumuksesta riippuen noin 40–80 MPa, mikä vastaa suunnilleen muovin lujuutta. Nanoselluloosamateriaali osoittautui myös suhteellisen sitkeäksi. Glyserolin lisääminen materiaalin heikensi lujuutta merkittävästi mutta vastoin odotuksia ei lisännyt mitattua sitkeyttä merkittävästi. Materiaalina koivu vaikuttaisi tulosten perusteella vahvemmalta kuin mäntyperäisestä nanoselluloosasta tehdyt kappaleet, joskin tarkkojen tulosten saavuttamiseksi tulisi mitata suurempia otoskokoja. Jossain määrin yllättävästi kerrosten lisääminen, etenkin kolmannen kerroksen, heikensi lujuusominaisuuksia hieman, sillä kerrokset eivät tarttuneet toisiinsa kovin hyvin.

Tutkimustyön edetessä ilmeni että nanoselluloosan käyttöön liittyy runsaasti erilaisia lisätutkimusalueita. Kiinteiden muotonsa säilyttävien kappaleiden tuottaminen nanoselluloosasta on vaikeaa ja asiassa tarvitaan lisää perustutkimusta. Alipainemenetelmä on lupaava tasaisen kuivumisen mahdollistava menetelmä, jonka käyttöä kannattaa selvittää laajemmin. Tarkkojen tulosten saavuttamiseksi lujuusmittauksissa olisi hyvä mitata paljon suurempia sarjoja, mutta tässä työssä saatuja arvoja voidaan pitää varsin pitkälle suuntaa antavina. Materiaalin puutteellisen saatavuuden vuoksi tässä työssä ei päästy suuriin otoskokoihin. Taivutus- ja vääntökokeissa saatiin jonkin verran erilaisia tuloksia, mikä saattaa johtua kuitujen erilaisesta järjestäytymisestä. Asia kaipaa kuitenkin lisää tutkimusta. Erityisesti lisätutkimuskohteena voisi olla se miten kuidut järjestäytyvät ja vääntyvät kuivuessaan, onko se modifioitavissa, ja muuttaako tämä nanoselluloosan lujuusominaisuuksia tiettyyn suuntaan. Myös nanoselluloosan vedenkestävyyden parantaminen on tärkeä lisätutkimusalue jatkossa.

6 Yhteenveto

Metsäteollisuus on yksi Suomen tärkeimmistä teollisuudenaloista. Koska paperin kysyntä maailmalla laskee jatkuvasti, tämä on lisännyt kiinnostusta vaihtoehtoihin selluloosatuotteisiin. Yksi mahdollinen selluloosan sovelluskohde on nanoselluloosa. Nanoselluloosa on selluloosaa, joka on hajotettu nanokokoon joko mekaanisella käsittelyllä tai mekaanisen ja kemiallisen käsittelyn yhdistelmällä.

Nanoselluloosan käyttöä erilaisissa on tutkittu monenlaisissa sovelluksissa, kuten pakkausmateriaaleissa, maaleissa, lääkkeissä, kalvoissa, lääketieteellisissä sovelluksissa, hygieniatuotteissa sekä komposiittien sidosaineissa. Myös nanoselluloosan lujuusominaisuuksia on tutkittu, mutta koska nanoselluloosasta on vaikea valmistaa kiinteitä kappaleita, nämä lujuusmittaukset on tehty joko nanoselluloosakomposiiteille tai nanoselluloosakalvoille. Tämän työn tutkimusongelmana olikin testata kiinteiden nanoselluloosaputkien lujuusominaisuuksia.

Nanoselluloosan lujuutta testattiin kahdella eri menetelmällä. Nanoselluloosasta valmistettujen putkien lujuutta testattiin kolmipistetaivutuskokeella ja vääntökokeella. Taivutustestissä nanoselluloosaputket asetettiin telineeseen, jossa niitä tuettiin päistään. Sitten koneen mittauspää laskettiin, niin että se hajotti putken keskeltä. Laite mittasi mittauspään kulkeman matkan, sekä sen mittaaman voiman. Näistä laskettiin putkille jännitys-venymäkuvaajat. Putkien ohuudesta johtuen kiinnityksestä johtuva pistejännitys olisi rikkonut putket. Tämän estämiseksi putkiin asetettiin päihin holkit, jotka tasasivat pistekuormituksen. Myös mittapähän asetettiin pehmuste tasaamaan putkiin kohdistuvaa pistekuormitusta.

Taivutustestissä puolestaan putket asetettiin mittauslaitteessa sorvin leukoihin. Laite väänsi putkia toisesta päästä siten, että ne rikkoutuivat. Samalla mitattiin vääntymäkulma sekä putkiin kohdistuva momentti. Näistä laskettiin putkille jännitys-venymäkuvaaja. Putkiin asetettiin päihin holkit, jotta sorvin leukojen kiinnitys ei olisi rikkonut niitä.

Putket valmistettiin asettamalla selluloosamassaa puisen putkimuotin päälle. Nanoselluloosamassa sisältää noin kaksi painoprosenttia vettä, ja kuivuessaan massa pyrkii vääntymään hallitsemattomasti. Kuivuessaan putkimuotin ympärille vääntyminen tapahtuu hallitusti, siten että syntyvistä kappaleista tulee säännöllisen muotoisia. Tässä työssä testattiin myös nanoselluloosakappaleiden valmistamista alipainemuotissa. Valmistaminen alipainemuotissa on mahdollista, joskin kappaleiden muotoileminen sekä valmistusajat ovat ongelmallisia.

Kolmipistetaivutustestissä mitattiin 12 sarjaa, 5 näytettä per sarja. Näytteiden koostumukset vaihtelivat. Pääasiassa näytteissä käytettiin koivusta ja männystä valmistettua nanoselluloosaa. Osaan näytteistä oli lisätty sidosaineita, kuten glyserolia tai nanoligniiniä. Osassa näytteistä oli myös useampia kerroksia. Vahvin, 100 % koivua sisältänyt näytesarja ylsi keskimäärin 80 MPa lujuuteen. Muut testikappaleet ylsivät n. 50–75 MPa lujuuteen. Glyserolin lisääminen heikensi lujuutta hieman. Samoin myös useampien kerrosten lisääminen heikensi lujuutta hieman, koska kerrokset eivät tarttuneet toisiinsa täydellisesti. Vääntökokeessa taas testattiin kaksi eri sarjaa, 14 näytettä per sarja.

Näissä näytteissä lujuus jäi yleensä n. 30–50 MPa tasolle, mikä oli vähemmän kuin taivutustestissä mitatuilla näytteillä.

Näytteiden lujuusmittaukset ovat melko yhtäläisiä olemassa olevan kirjallisuuden kanssa. Selluloosakomposiitit saavuttivat korkeampia lujuusarvoja kuin puhdas selluloosa, mutta tämä oli odotettavissa johtuen komposiittien vahvoista sidosaineista. Puhtaille nanoselluloosakalvoille tehty lujuusmittaukset olivat melko hyvin linjassa tässä kokeessa saatujen tulosten kanssa. Lundahl et al. mittasivat nanoselluloosalle selvästi korkeampia lujuusarvoja, mutta tutkijoiden itsensä mukaan heidän saavuttamansa korkeat lujuusarvot johtuivat nanoselluloosakuitujen orientaatiosta. Heidän mukaansa orientoituessaan samansuuntaisesti kuidut pystyivät kestämaan paljon enemmän jännitystä. Kuitujen orientaatio saattaisi myös selittää vääntökokeissa saadut alemmat lujuusarvot, joskin asia kaipaa lisää tutkimista.

Lähdeluettelo

- [1] Suomen metsäteollisuus numeroina. Metsäteollisuus ry. Viitattu: 30.11.2017. Saatavissa: URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tiedotteet/suomen-metsateollisuus-numeroina/>
- [2] Paperin tuotanto ja kulutus maailman markkinoilla. Metsäteollisuus ry. Viitattu: 30.11.2017. Saatavissa: URL: <https://www.metsateollisuus.fi/edunvalvonta/tuotteet/paperin-tuotanto-kulutus-maailman-markkinoilla/>
- [3] Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., Tam, K. (2017). Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. [Tiedejulkaisu]. Vol. 29:32-45. Viitattu: 12.12.2017. DOI: 10.1016/j.cocis.2017.01.005
- [4] Ritter, S. (2008). Lignocellulose: A complex biomaterial. *Chemical & Engineering News* [Verkkolehti]. Vol. 86: 15. Viitattu: 12.12.2017. ISSN 0009-2347. Saatavissa: URL: <https://cen.acs.org/articles/86/i49/Lignocellulose-Complex-Biomaterial.html>
- [5] Rånby, B. (1949). Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chemica Scandinavica*. Vol. 3:649-650. Viitattu: 12.12.2017. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.03-0649 Saatavissa: URL: http://acta.chemscand.org/pdf/acta_vol_03_p0649-0650.pdf
- [6] Kangas, H. (2014). Soveltajan Opas Mikro- Ja Nanoselluloosille. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT. ISSN-L 2242-1211 (painettu) ISSN 2242-122X (sähköinen)
- [7] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie* [Tiedejulkaisu]. Vol. 50:5438-5466. Viitattu: 16.12.2017. DOI: 10.1002/anie.201001273
- [8] Roadmap for the Development of International Standards for Nanocellulose. (2011). Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). Viitattu: 16.12.2017. Saatavissa: URL: <http://www.tappinano.org/media/1070/2011-roadmapfornanocellulosestandards.pdf>
- [9] Sirviö, J. A., Visanko, M., Liimatainen, H. (2016). Acidic Deep Eutectic Solvents As Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production. *Biomacromolecules* [tiedejulkaisu]. Vol. 17:9. S. 3025-3032. DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00910
- [10] Siró, I. & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Springer* [tiedejulkaisu]. Vol 17:3. S. 459-494. DOI: 10.1007/s10570-010-9405-y
- [11] Zimmermann, T., Pöhler, E., Geiger, T. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced engineering materials* [tiedejulkaisu]. Vol 6:9. S. 754-761. DOI: 10.1002/adem.200400097
- [12] López-Rubio, A., Lagaron, J. M., Ankerfors, M., Lindström, T., Nordqvist, D., Mattozzi, A., Hedenqvist, M. S. (2007) Enhanced film forming and film properties of

amylopectin using micro-fibrillated cellulose. Carbohydrate Polymers [tiedejulkaisu]. Vol 68: S. 718-727

[13] Nakagaito, A. N. & Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. Applied Physics A: Materials Science & Processing [tiedejulkaisu]. Vol. 78:4. S. 547-552. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2453-5>. ISSN 0947-8396 (painettu) ISSN 1432-0630 (sähköinen)

[14] Lindström, T. (2007). Towards new perspectives in paper chemistry. International Paperworld IPW. Vol 10. S. 32-36. ISSN 1615-1720

[15] Iwamoto, S., Nagaito, A. N., Yano, H., Nogi, M. (2005). Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. Applied Physics A: Materials Science & Processing [tiedejulkaisu]. Vol. 81:6. S. 1109-1112. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3316-z>. ISSN 0947-8396 (painettu) ISSN 1432-0630 (sähköinen)

[16] Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M. (2005). Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. Holzforschung [tiedejulkaisu]. Vol 59:1. S. 102-107. DOI: 10.1515/HF.2005.016. ISSN 0018-3830 (painettu) ISSN 1437-434X (sähköinen)

[17] Wang, B. & Sain, M. (2007). Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. Polymer International [tiedejulkaisu]. Vol 56:4. S. 538-546. DOI: 10.1002/pi.2167

[18] Bhatnagar, A. & Sain, M. (2005). Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Plastics and Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites [tiedejulkaisu]. Vol 24:12. S. 1259-1268. DOI: 10.1177/0731684405049864

[19] Wang, B. & Sain, M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. Composites Science and Technology [tiedejulkaisu]. Vol 67:11-12. S. 2521-2527. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.12.015

[20] Kekäläinen, K. Microfibrillation of pulp fibres. The effects of compression-shearing, oxidation and thermal drying. Väitöskirja, Oulun yliopisto. ISSN 0355-3213 (painettu) ISSN 1796-2226. Viitattu: 2.1.2017. Saatavissa: URL: <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526213668.pdf>

[21] Jozala A, de Lencastre-Novaes L, Lopes A, de Carvalho Santos-Ebinuma, Mazzola P, Pessoa-Jr A, Grotto D, Gerenutti M, Chaud M (2016). Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. Appl Microbiol Biotechnol. 2016 100(5):2063-72. doi: 10.1007/s00253-015-7243-4. Epub 2016 Jan 8.

[22] Jozala, A. F., de Lencastre-Novaes, L. C., Lopes A. M., de Carvalho Santos-Ebinuma, V., Mazzola, P. G., Pessoa-Jr, P. G., Grotto, D., Gerenutti, M., Chaud, M. V. (2016). Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. Applied Microbiology and Biotechnology. Vol 100:5. S. 2063-2072. DOI: 10.1007/s00253-015-7243-4.

- [23] Napavichayanun, S., Yamdech, R., Aramwit, P. (2016). The safety and efficacy of bacterial nanocellulose wound dressing incorporating sericin and polyhexamethylene biguanide: in vitro, in vivo and clinical studies. *Archives of Dermatological Research*. 308(2):123-32, 2016 Mar.
- [24] Dumanli, A. (2017). Nanocellulose and its Composites for Biomedical Applications. *Curr Med Chem*. 2017;24(5):512-528. doi: 10.2174/0929867323666161014124008.
- [25] Wagner, R., Moon, R., Raman, A. Mechanical properties of cellulose nanomaterials studied by contact resonance atomic force microscopy. *Cellulose* 2016 23: 1031-41.
- [26] Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carillo, C., Rojas, O. (2014). Nanocellulose properties and applications in colloidal interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19 (2014) 383–396.
- [27] Endes, C., Camarero-Espinosa, S., Mueller, S., Foster, E. J., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B., Weder, C., Clift, M. J. (2016). A critical review of the current knowledge regarding the biological impact of nanocellulose. *Journal of Nanobiotechnology*. 14(1):78, 2016 Dec 01.
- [28] Kummerer, K., Menz, J., Schubert, T., Thielemans, W. (2012). Biodegradability of organic nanoparticles in the aqueous environment. *Chemosphere*, 82, 1387 – 92.
- [29] Kunaver, M. (2017). Biomass waste: A source of raw materials and nanocellulose. *J Chem Eng Process Technol* DOI: 10.4172/2157-7048-C1-004
- [30] Joo-Hyung, K., Bong Sup, S., Heung Soo, K., Young-Jun, L., Seung-Ki, M., Daseul, J., Zafar, A., Jaehwan, K. (2015). Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials. *Int J Precision Engineering Manufacturing – Green Technology*. Vol. 2, No. 2, pp. 197-213.
- [31] Solala, I., Volperts, A., Andersone, A., Dizhbite, T., Mironova-Ulmanen, N., Vehniäinen, A., Pere, J. & Vuorinen, T. (2011). Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. *Holzforschung* 66, 477–483.
- [32] Eichhorn, S.J. 2011. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter* 7, 303–315.
- [33] Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J. (2011) “Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites,” *Chemical Society Reviews*, Vol. 40, No. 7, pp. 3941-3994.
- [34] Kimura, S. & Itoh, T. (2004). Cellulose synthesizing thermal complexes in the ascidians. *Cellulose*, 2004, 11, 377–383.

- [35] Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Abraham, E., Lapidot, S., Sosheyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology* 39:76-88, DOI: 10.1016/j.copbio.2016.01.002
- [36] Shatkin, J., Wegner, T., Bilek, E., Cowie, J. (2014). Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products – part 1 applications. *Nanocellulose markets 2014*, 13, 9 – 16.
- [37] Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Österberg, M., Wågberg, L. (2009) Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesostructures—Their Surface Properties and Interaction with Water. *Langmuir* 25(13):7675–7685.
- [38] Aulin, C., Salazar-Alvarez, G., Lindström, T. (2012) High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. *Nanoscale* 4:6622.
- [39] Hult, E. L., Iotti, M., Lenes, M. (2010) Efficient approach to higher barrier packing using microfibrillated cellulose and shellac. *Cellulose* 21, 3527 – 39.
- [40] Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., Hubbe, M. A. (2011). Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films. *BioResources* 2011, 6:4370–4388.
- [41] Azeredo, H., Rosa, M., Mattoso, L. (2016). Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops and Products*. Vol. 97 S. 664-671. ISSN 0926-6690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.03.013
- [42] Tanpichai, S. & Oksman, K. (2017). Crosslinked poly(vinyl alcohol) composite films with cellulose nanocrystals: Mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, nr 3, 45710
- [43] Griehkewich, N., Nishil, M., Juntao, T., Kam Chiu, T. (2017). Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 29 (2017) 32–45. DOI: 10.1016/j.cocis.2017.01.005
- [44] Hoeng, F., Denneulin, A., Bras, J. (2016). Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale*. 2016 Jul 21;8(27):13131-54. doi: 10.1039/c6nr03054h.
- [45] Klemp, W., Ducker, P. M., Sneed, S.W., Suzuki, M. (2004). Disposable absorbent article employing an absorbent composite and method of making the same. *Yhdysvaltain pat. nro.* 6794557.
- [46] Suzuki, M. & Mori, S. (2003). Highly absorbent composite sheets and methods for manufacturing the same. *Patentti* US2003/0114059
- [47] Takai, H. & Konishi, T. (2003). Water-disintegratable sheet and manufacturing method thereof. *Patentti* US2003/0000665

- [48] Xu, D., Zhe, Z., Wei, L., Yulin, D. (2017). Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review. *Nano Energy* 35 (2017) 299–320. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.001
- [49] Mondal, S. (2017). Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydr Polym* 1;163:301-316. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.12.050.
- [50] Malinen, M. M., Palokangas, H., Yliperttula, M., Urtti, A. (2012). Peptide nanofiber hydrogel induces formation of bile canaliculi structures in three-dimensional hepatic cell culture. *Tissue Eng Part A*. 2012; 23-24: 2418-25. DOI: 10.1089/ten.TEA.2012.0046
- [51] Mondal, S. (2017). Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, DOI: 10.1080/03602559.2017.1381253.
- [52] Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., Hooshmand, S. (2015). Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites: Part A* 83 (2016) 2–18. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.10.041
- [53] de Menezes, A., Pasquini, D., Curvelo, A., Gandini, A. (2009). Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 2. Effect of catalyst on the mechanical and dynamic mechanical properties. *Cellulose*, Volume 16, Issue 2, pp 239–246
- [54] Huber, T., Pang, S., Staiger, M. (2012). All-cellulose composite laminates. *Composites: Part A* 43, 1738–1745.
- [55] Missoum, K., Belgacem, M., Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials (Basel)*. May; 6(5): 1745–1766.
- [56] Lee, K., Aitomäki, Y., Berglund, L., Oksman, K., Bismarck, A. (2016), On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 105, 10 December 2014, s 15-27.
- [57] Ng H.-M., Sin, L., Bee, S.-T., Tee, T.-T., Rahmat, A. R. (2017). Review of Nanocellulose Polymer Composite Characteristics and Challenges. *Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Volume 56, 2017 - Issue 7. DOI: 10.1080/03602559.2016.1233277
- [58] Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., Gindi, W. (2006). Sugar beet cellulose nanofiber reinforced composites. *Cellulose* 14(5): 419 – 425. DOI: 10.1007/s10570-007-9131-2
- [59] Million, L. & Wan, W. (2006). The polyvinyl alcohol-bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications. · *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials* 79(2):245-53. DOI.10.1002/jbm.b.30535

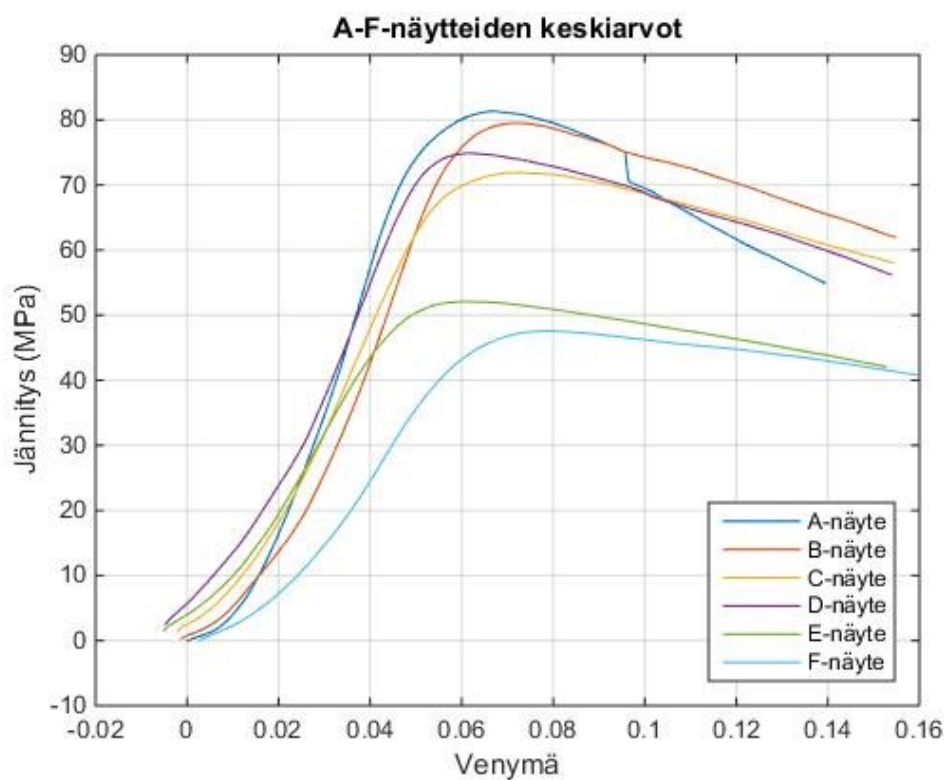
- [60] Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6(2):1048–1054
- [61] Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9(1):57–65)
- [62] Kohji, T. & Masamichi, K. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. 1991 *Polymer*; 32, Issue 8, s 1516-1526.)
- [63] Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., Nishino, T. (2008). Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules*, 2008, 9 (6), pp 1579–1585. DOI: 10.1021/bm800038n. Viitattu 17.12.2017. Saatavissa: URL: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/bm800038n>
- [64] Stelte, W. & Sanadi, A.R. (2009) Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulp. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 48, 11211-11219. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie9011672>
- [65] Lundahl, M., Cunha, G., Rojo, E., Papageorgiou, A., Rautkari, A., Arboleda, J., Rojas, O (2016). Strength and Water Interactions of Cellulose I Filaments Wet-Spun from Cellulose Nanofibril Hydrogels. *Scientific Reports* volume 6, Article number: 30695. DOI:10.1038/srep30695
- [66] Sun, D., Zhou, L., Wu, Q., Yang, S. (2007). Preliminary Research on Structure and Properties of Nano-cellulose. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 22:677. DOI: 10.1007/s11595-006-4677-7
- [67] Instron model 4204 Loading frame description and operating instructions. Instron corporation user manual. Viitattu: 17.10.2017. Saatavissa: URL: [http://www.dcu.ie/sites/default/files/mechanical_engineering/pdfs/manuals/Instron%204204%20Opman\(a\).pdf](http://www.dcu.ie/sites/default/files/mechanical_engineering/pdfs/manuals/Instron%204204%20Opman(a).pdf)
- [68] Vainikka, O., Halinen, J., Pajula, M., Sarhaluoma, A., Kiviluoma, P., & Kuosmanen, P. (2015). Implementation of a Torsion Testing Device for 3d-Printed Plastic Tubes. In T. Otto (Ed.), 10th International DAAAM Baltic Conference "INDUSTRIAL ENGINEERING", 12 - 13th May 2015, Tallinn, ESTONIA (pp. 205-210). Tallin: Tallinn University of Technology. Viitattu: 8.12.2017. Saatavissa: URL: <http://innomet.ttu.ee/daaam15/Proceedings/Mechatronics&System%20Engineering/vainikka.pdf>

Liiteluettelo

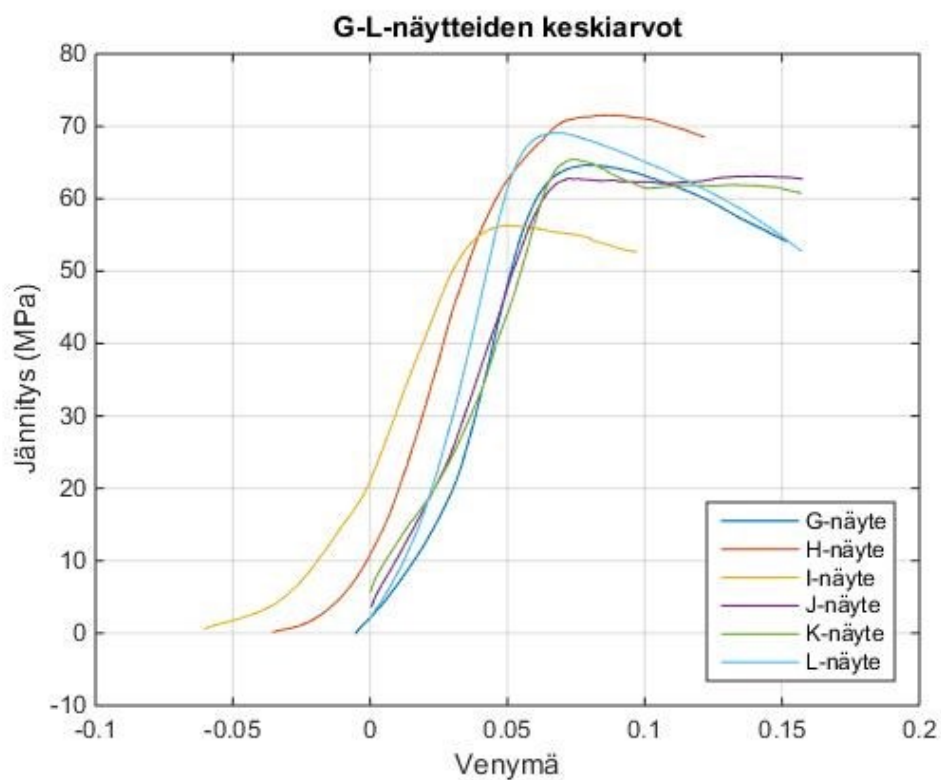
Liite 1. Taivutusmittausten tulokset. 7 sivua.

Liite 2. Putkien paksuudet. 8 sivua.

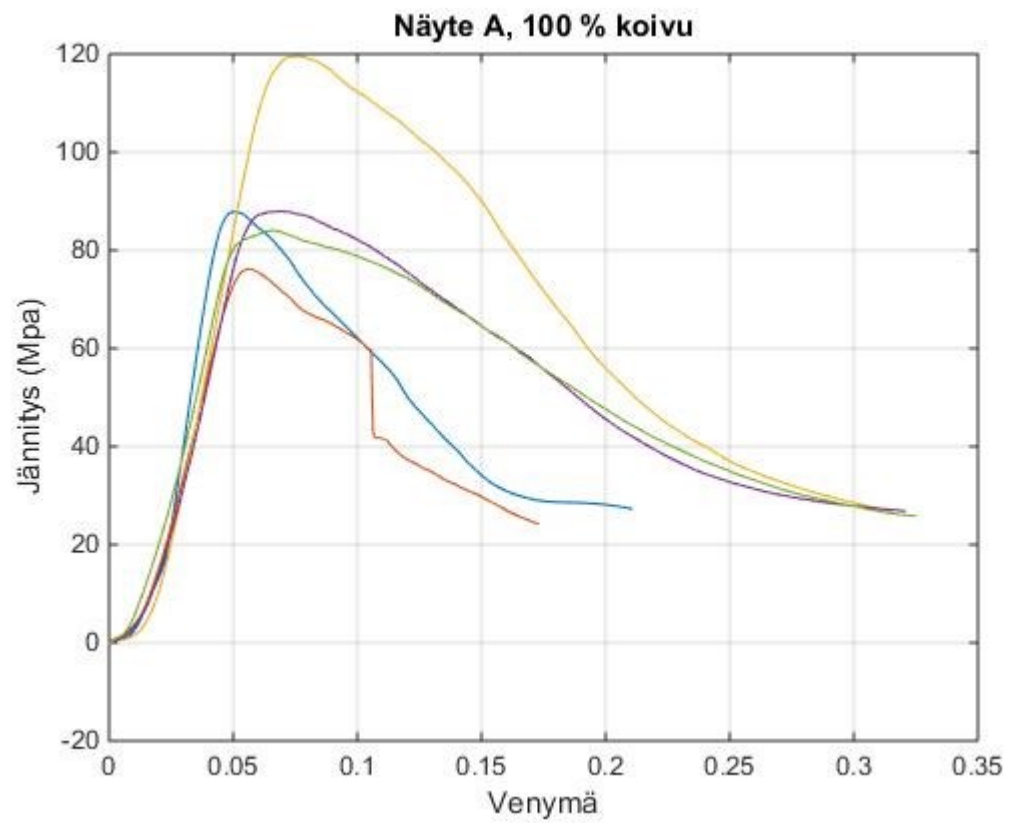
Liite 1. Lujuusmittausten tulokset



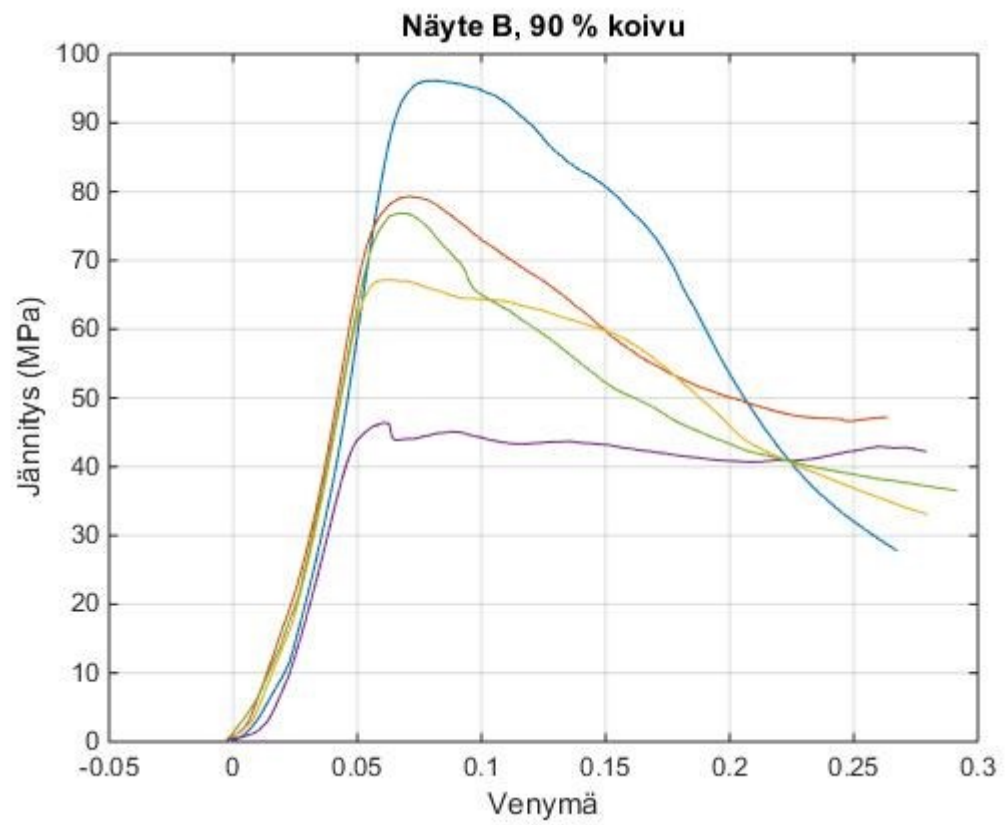
Kuvaaja 1. Keskiarvot, A-F.



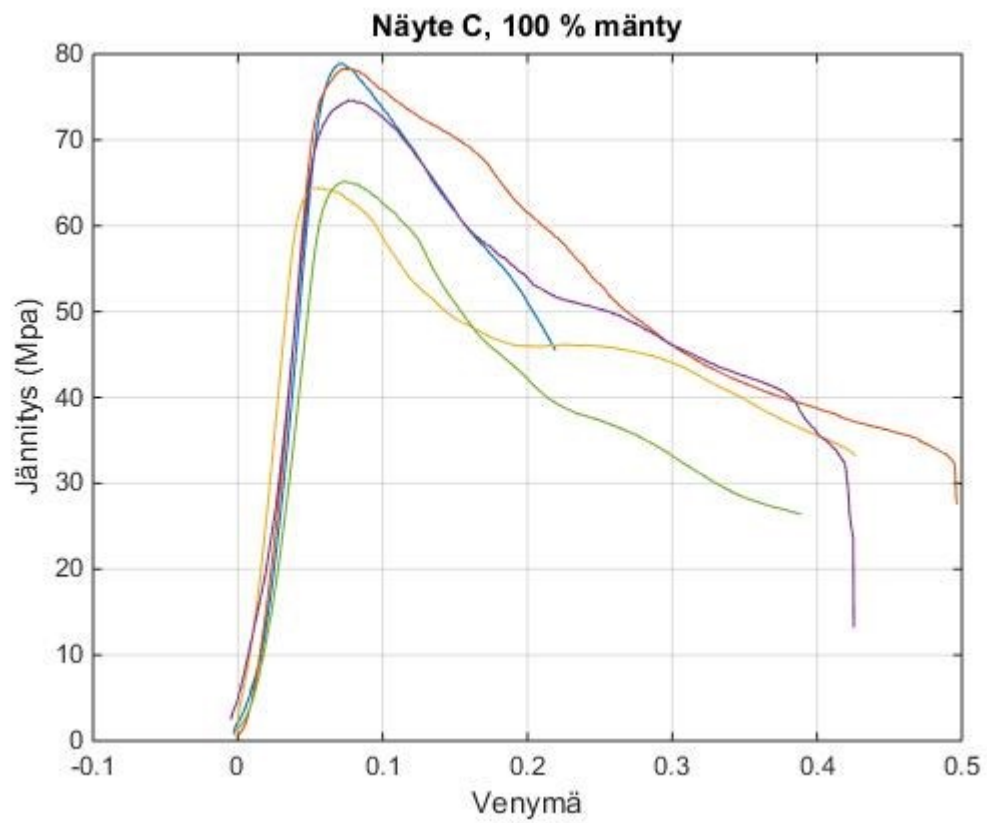
Kuvaaja 2. Keskiarvot G-L.



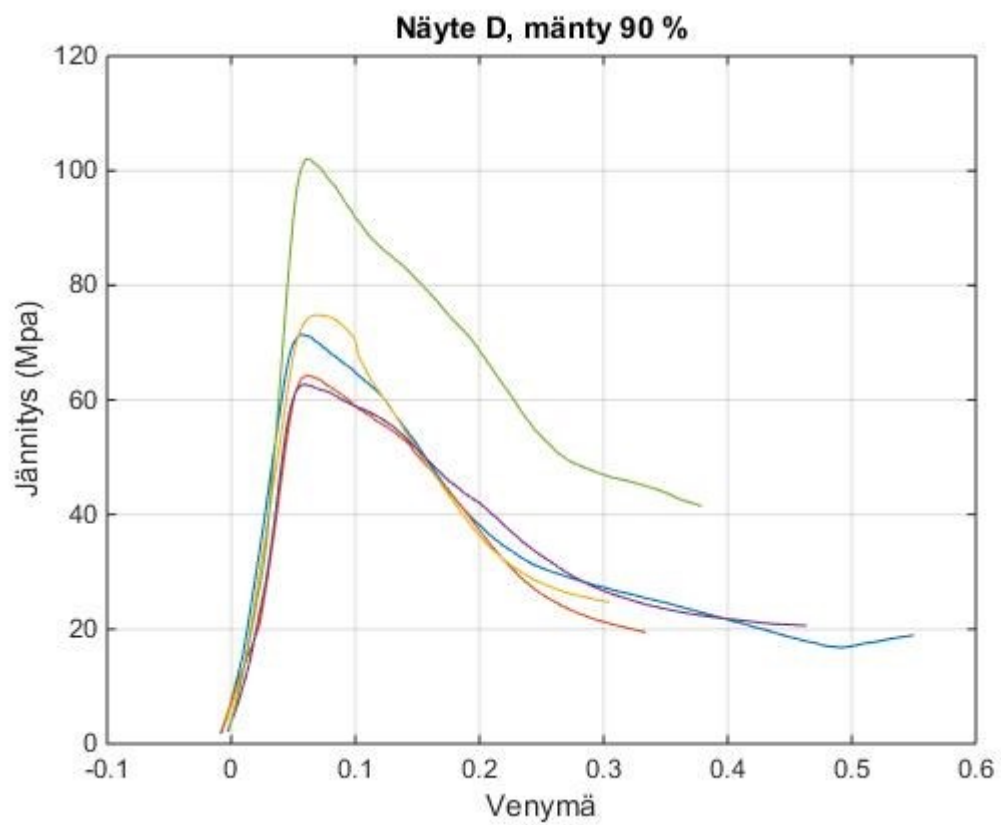
Kuvaaja 3. A-näytteet tulokset.



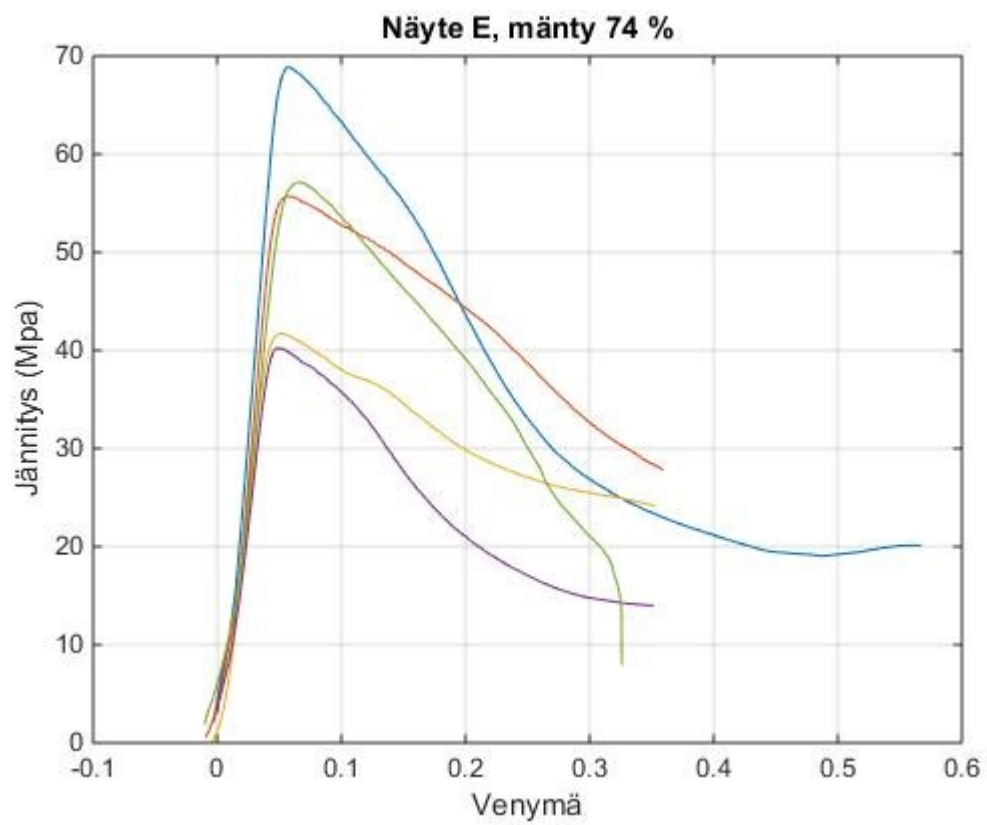
Kuvaaja 4. B-näytteet tulokset.



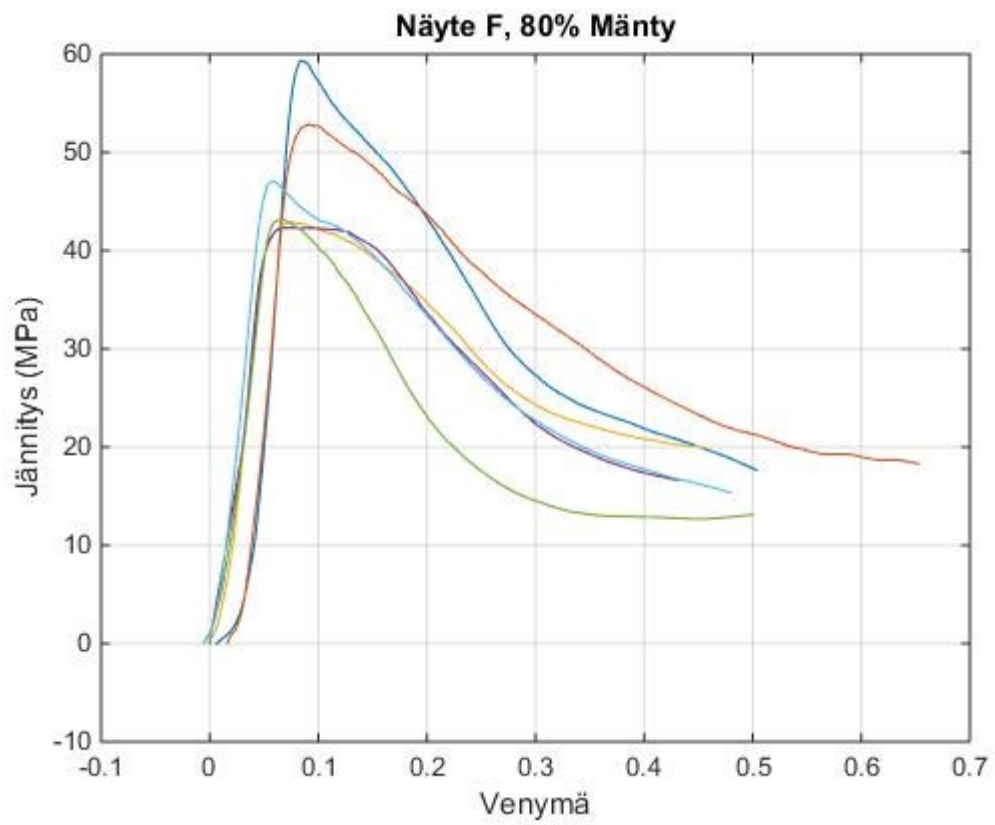
Kuvaaja 5. C-näytteet tulokset.



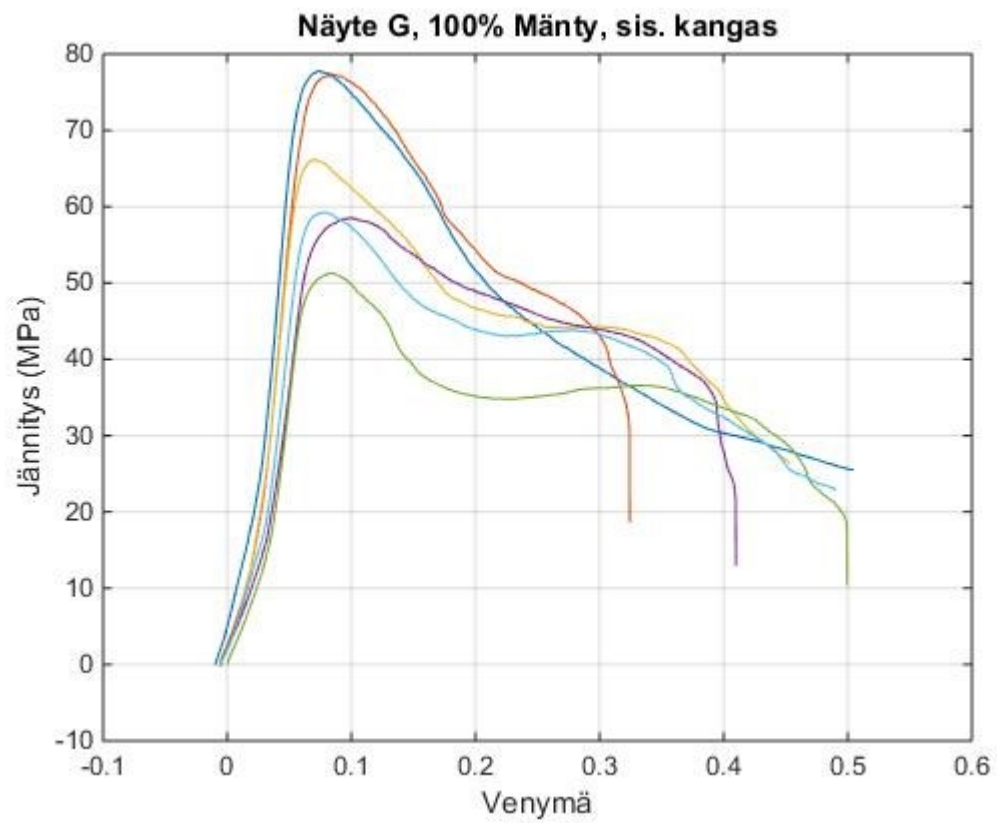
Kuvaaja 6. D-näytteet tulokset.



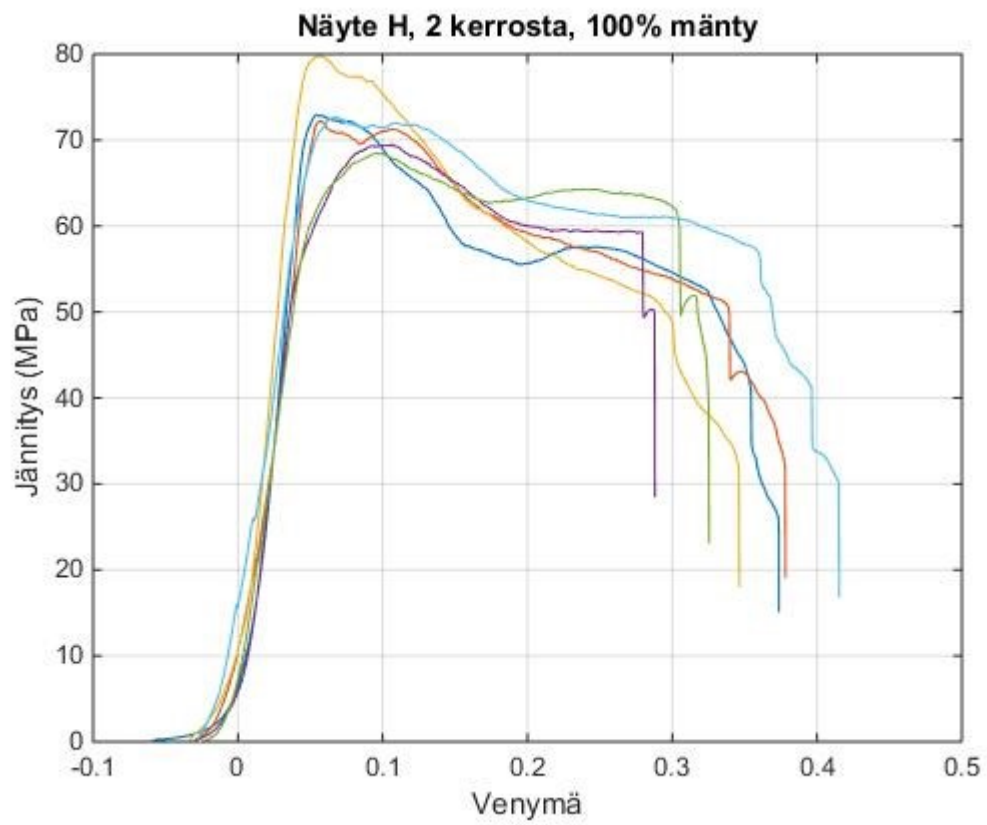
Kuvaaja 7. E-näytteet tulokset.



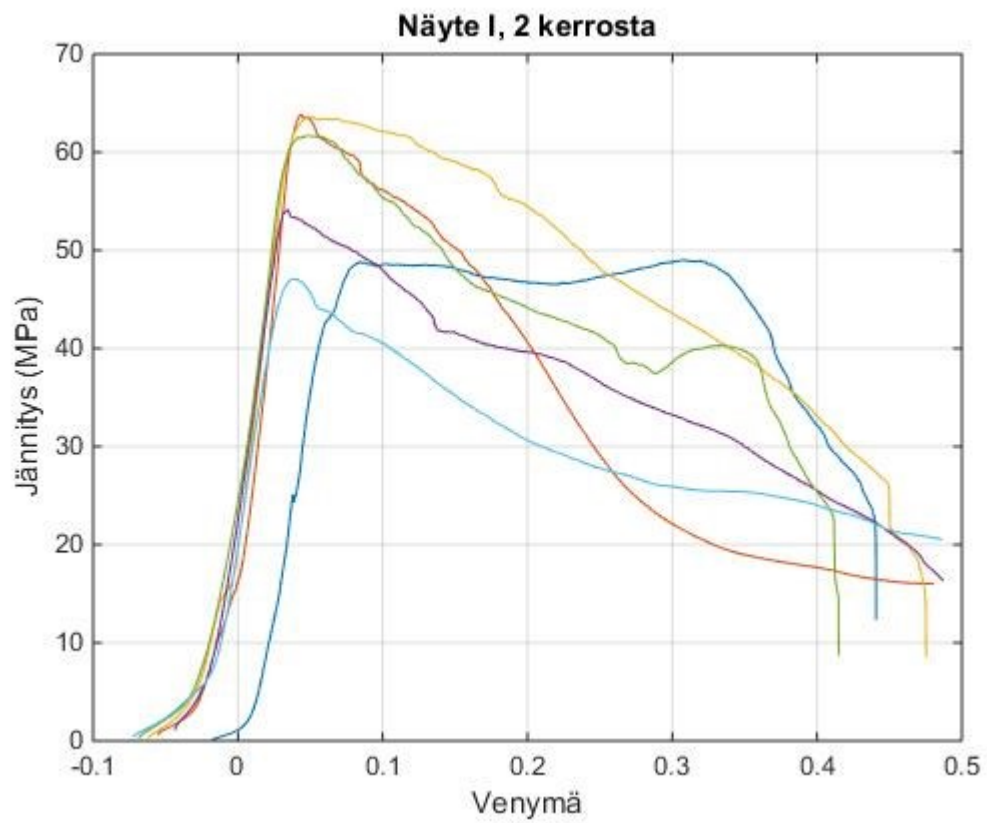
Kuvaaja 8. F-näytteet tulokset.



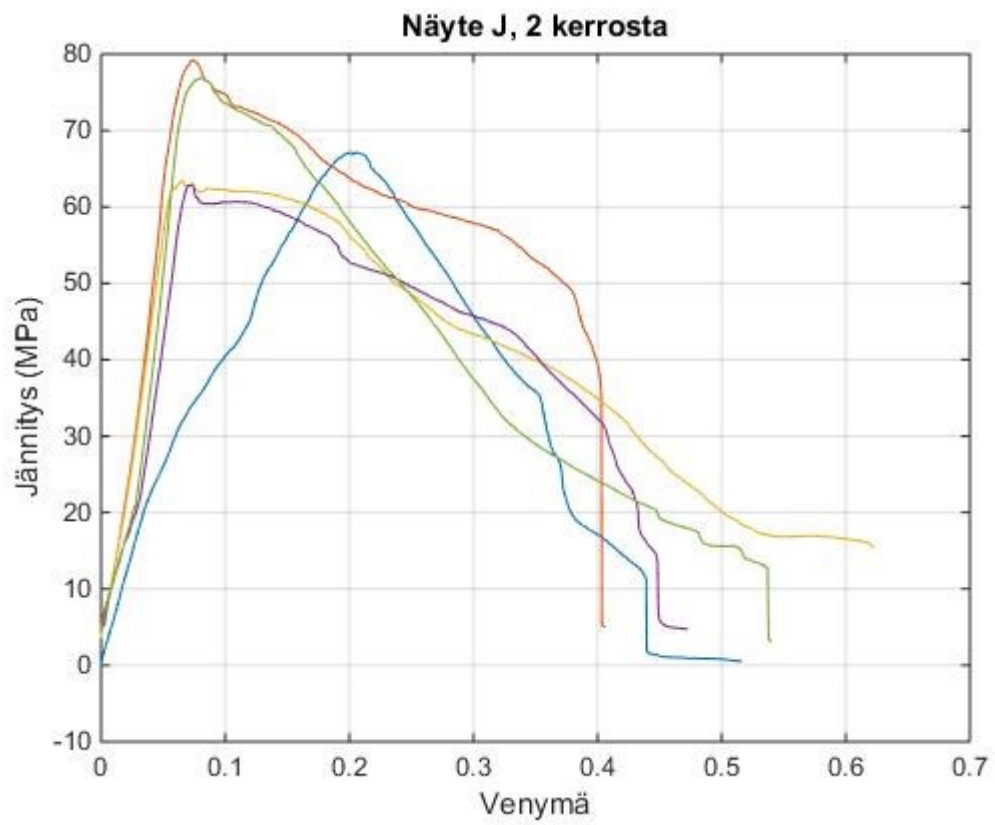
Kuvaaja 9. G-näytteet tulokset.



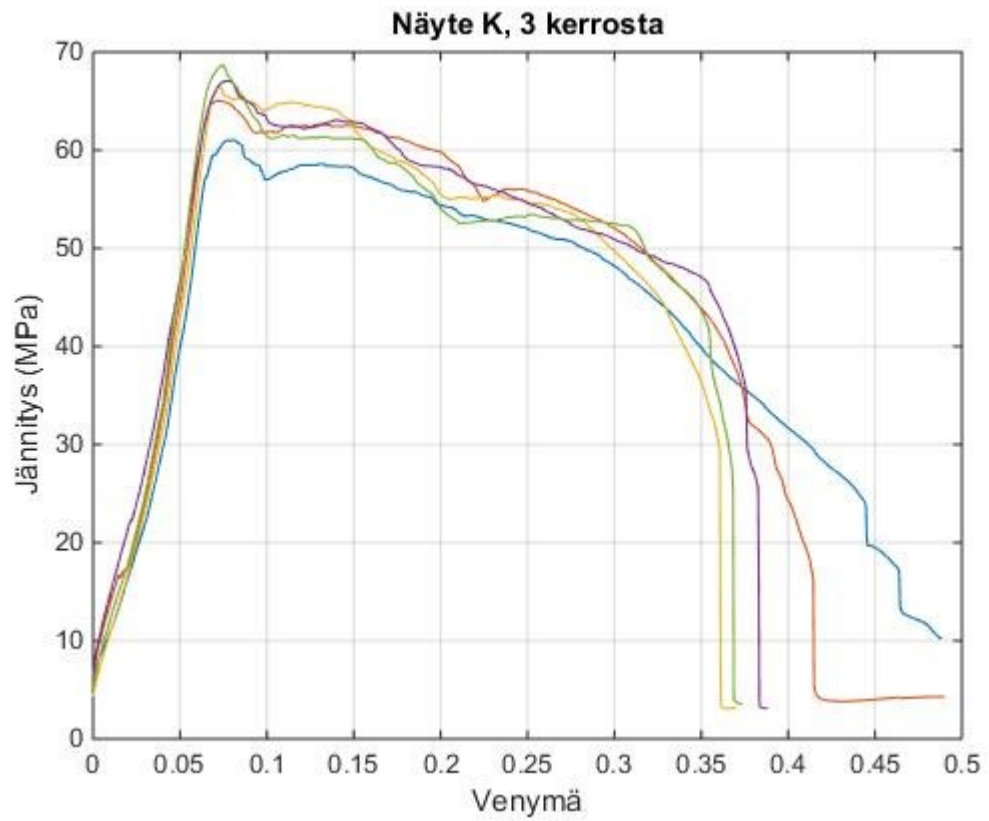
Kuvaaja 10. H-näytteet tulokset.



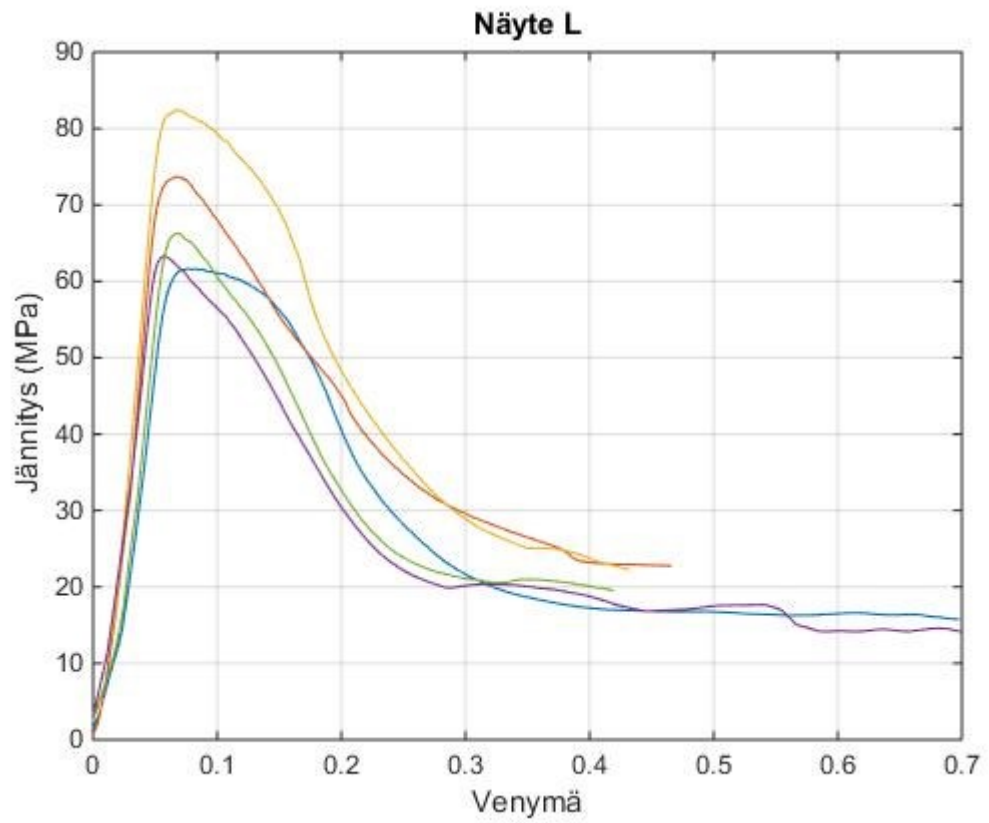
Kuvaaja 11. I-näytteet tulokset.



Kuvaaja 12. J-näytteen tulokset.



Kuvaaja 13. K-näytteen tulokset.



Kuvaaja 14. L-näytteen tulokset.

Liite 2. Putkien paksuudet.

Näyte:	A1	A2	A3	A4	A5
Ulkohalkaisija 1	16,33	16,17	16,14	16,47	16,68
Ulkohalkaisija 2	16,19	16,43	16,21	16,58	16,34
Ulkohalkaisija 3	16,48	16,38	16,14	16,64	16,27
Ulkohalkaisija 4	16,51	16,39	15,99	16,36	16,13
Ulkohalkaisija 5	16,46	16,6	16,38	16,17	16,31
Ulkohalkaisija 6	16,5	16,71	16,49	16,13	16,25
Ulkohalkaisija 7	16,39	16,68	16,14	16,36	16,59
Ulkohalkaisija 8	16,38	16,24	16,28	16,47	16,17
Ulkohalkaisija 9	16,62	16,36	16,55	16,57	16,2
Ulkohalkaisija 10	16,55	16,34	16,49	16,29	16,48
Keskiarvo (mm)	16,44	16,43	16,28	16,40	16,34

Näyte:	B1	B2	B3	B4	B5
Ulkohalkaisija 1	16,51	15,82	16,34	16,7	16,62
Ulkohalkaisija 2	16,54	16,37	15,91	16,83	16,52
Ulkohalkaisija 3	16,22	16,61	16,54	16,88	16,38
Ulkohalkaisija 4	16,53	16,8	16,82	16,79	16,79
Ulkohalkaisija 5	16,55	16,84	16,8	16,22	16,9
Ulkohalkaisija 6	16,47	16,71	16,74	16,33	16,41
Ulkohalkaisija 7	16,54	15,88	16,79	16,57	16,65
Ulkohalkaisija 8	16,56	16,36	16,82	16,78	16,3
Ulkohalkaisija 9	16,23	16,61	15,96	16,86	16,92
Ulkohalkaisija 10	16,32	16,79	16,67	16,91	16,54
Keskiarvo (mm)	16,45	16,44	16,54	16,69	16,60

Näyte:	C1	C2	C3	C4	C5
Ulkohalkaisija 1	16,62	16,69	16,27	16,88	16,5
Ulkohalkaisija 2	16,63	16,81	16,52	17,02	16,68
Ulkohalkaisija 3	16,77	16,61	16,28	16,8	17,2
Ulkohalkaisija 4	16,85	16,66	16,26	16,58	16,88
Ulkohalkaisija 5	16,26	16,73	16,81	16,89	16,26
Ulkohalkaisija 6	16,26	16,66	16,39	16,74	16,63
Ulkohalkaisija 7	16,55	16,68	16,15	16,93	16,56
Ulkohalkaisija 8	16,9	16,63	16,93	16,81	16,52
Ulkohalkaisija 9	16,62	16,7	16,82	16,62	16,71
Ulkohalkaisija 10	16,74	16,63	16,21	16,98	16,59
Keskiarvo (mm)	16,62	16,68	16,46	16,83	16,65

Näyte:	D1	D2	D3	D4	D5
Ulkohalkaisija 1	16,79	16,96	17,24	16,75	16,33
Ulkohalkaisija 2	16,82	17,18	16,89	16,69	16,61
Ulkohalkaisija 3	17,09	17,24	16,16	16,85	16,65
Ulkohalkaisija 4	17,20	17,27	16,45	16,79	16,75
Ulkohalkaisija 5	16,85	17,13	16,56	16,71	16,76
Ulkohalkaisija 6	16,82	17,15	16,77	16,66	16,71
Ulkohalkaisija 7	16,88	17,17	17,04	16,63	16,74
Ulkohalkaisija 8	17,02	16,52	17,14	16,83	16,75
Ulkohalkaisija 9	17,01	16,53	16,47	16,65	16,62
Ulkohalkaisija 10	16,81	16,57	16,61	16,27	16,13
Keskiarvo (mm)	16,93	16,97	16,73	16,68	16,61

Näyte:	E1	E2	E3	E4	E5
Ulkohalkaisija 1	16,33	16,33	16,85	16,99	16,65
Ulkohalkaisija 2	16,37	16,35	16,72	17	16,8
Ulkohalkaisija 3	16,68	17,09	16,53	16,91	16,91
Ulkohalkaisija 4	16,86	16,93	16,36	16,83	16,61
Ulkohalkaisija 5	16,94	16,52	16,43	16,75	17,14
Ulkohalkaisija 6	16,92	16,58	16,77	16,44	16,62
Ulkohalkaisija 7	16,6	16,51	17,27	17,01	16,83
Ulkohalkaisija 8	16,35	16,07	16,64	17,07	16,97
Ulkohalkaisija 9	16,3	16,32	16,62	16,99	16,63
Ulkohalkaisija 10	16,37	16,65	16,57	16,76	17,05
Keskiarvo (mm)	16,57	16,54	16,68	16,88	16,82

Näyte:	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Ulkohalkaisija 1	16,68	16,24	16,79	16,84	16,85	16,58
Ulkohalkaisija 2	16,62	16,73	16,71	16,85	16,79	16,93
Ulkohalkaisija 3	16,52	16,29	16,7	16,7	16,65	16,99
Ulkohalkaisija 4	16,45	16,91	16,42	16,5	16,65	17,02
Ulkohalkaisija 5	16,78	16,24	16,2	16,36	16,94	17,09
Ulkohalkaisija 6	16,74	16,63	16,56	16,6	16,89	17,07
Ulkohalkaisija 7	16,36	16,68	16,85	16,77	16,85	16,47
Ulkohalkaisija 8	16,65	16,78	16,77	16,78	16,85	16,54
Ulkohalkaisija 9	16,67	16,76	16,56	16,42	16,8	16,71
Ulkohalkaisija 10	16,32	16,61	16,28	16,67	16,82	16,76
Keskiarvo (mm)	16,579	16,587	16,584	16,649	16,809	16,816

Näyte:	G1	G2	G3	G4	G5	G6
Ulkohalkaisija 1	16,65	16,82	17,02	17,03	16,75	16,35
Ulkohalkaisija 2	16,81	16,85	17,16	17,06	16,73	16,57
Ulkohalkaisija 3	17,07	16,99	17,15	17,07	16,71	16,71
Ulkohalkaisija 4	17,01	17,15	16,95	16,93	16,82	17,13
Ulkohalkaisija 5	17,24	17,29	16,82	16,76	16,8	17,15
Ulkohalkaisija 6	17,05	17	16,81	16,67	17,13	17,19
Ulkohalkaisija 7	16,46	17,49	16,99	17,05	16,84	17,34
Ulkohalkaisija 8	16,65	17,5	17,29	17,38	16,75	17,24
Ulkohalkaisija 9	16,82	17,51	17,27	17,29	16,92	16,4
Ulkohalkaisija 10	16,43	17,49	17,27	16,98	16,96	16,4
Keskiarvo (mm)	16,819	17,209	17,073	17,022	16,841	16,848

Näyte:	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Ulkohalkaisija 1	18,07	18,2	17,61	18,79	17,97	17,75
Ulkohalkaisija 2	17,93	18,19	17,65	19,07	18,19	17,67
Ulkohalkaisija 3	17,72	18,18	17,98	19,09	18,05	17,67
Ulkohalkaisija 4	17,42	17,74	18,09	18,45	17,91	17,77
Ulkohalkaisija 5	17,28	17,48	18,26	18,18	18,03	18,25
Ulkohalkaisija 6	17,44	17,47	17,89	18,43	18,03	18,35
Ulkohalkaisija 7	17,49	17,45	18,02	18,08	17,88	18,46
Ulkohalkaisija 8	17,57	17,34	18,29	17,94	17,87	18,51
Ulkohalkaisija 9	17,71	18,02	18,45	17,92	17,92	18,4
Ulkohalkaisija 10	17,93	18,19	17,52	17,91	17,96	18,63
Keskiarvo (mm)	17,656	17,826	17,976	18,386	17,981	18,146

Näyte:	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Ulkohalkaisija 1	18,27	17,98	17,99	17,97	18,42	17,78
Ulkohalkaisija 2	18,03	17,7	17,99	17,97	18,33	17,85
Ulkohalkaisija 3	17,93	17,61	18	17,98	18,35	18,08
Ulkohalkaisija 4	17,92	18,05	18,03	18	18,13	18,07
Ulkohalkaisija 5	18,21	18,24	17,91	18,1	17,98	18,08
Ulkohalkaisija 6	18,29	18,3	17,65	18,06	18,05	18,12
Ulkohalkaisija 7	17,94	18,19	17,73	18,05	18,06	18,07
Ulkohalkaisija 8	17,86	18,07	17,83	18,06	18,12	17,99
Ulkohalkaisija 9	18,07	18,03	17,85	17,94	18,14	18,01
Ulkohalkaisija 10	18,09	17,94	18,06	17,83	18,16	17,84
Keskiarvo (mm)	18,061	18,011	17,904	17,996	18,174	17,989

Näyte:	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Ulkohalkaisija 1	16,52	18,02	17,6	18,1	18,05	18,01
Ulkohalkaisija 2	16,49	18,04	17,54	18,05	17,81	18,08
Ulkohalkaisija 3	17,9	17,99	17,57	17,55	17,41	18,17
Ulkohalkaisija 4	19,37	17,99	17,69	17,47	17,31	18,35
Ulkohalkaisija 5	18,61	17,81	17,94	17,91	17,34	18,36
Ulkohalkaisija 6	18,13	17,73	17,99	18,12	17,31	18,24
Ulkohalkaisija 7	18,04	17,69	18,09	17,99	17,83	18
Ulkohalkaisija 8	17,18	17,72	18,1	17,95	17,94	18,17
Ulkohalkaisija 9	19,04	17,62	17,9	17,95	17,94	18,15
Ulkohalkaisija 10	18,56	17,61	18,11	17,89	17,89	17,8
Keskiarvo (mm)	17,984	17,822	17,853	17,898	17,683	18,133

Näyte:	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Ulkohalkaisija 1	19,61	19	19,11	19	18,88	19,63
Ulkohalkaisija 2	19,44	18,92	19,13	18,95	18,86	19,42
Ulkohalkaisija 3	19,44	18,91	19,13	18,98	19,03	19,4
Ulkohalkaisija 4	19,48	18,92	19,09	18,97	19,25	19,07
Ulkohalkaisija 5	19,53	19	18,87	19	18,94	18,95
Ulkohalkaisija 6	19,29	19,2	18,87	19,17	18,97	18,9
Ulkohalkaisija 7	19,2	19,26	19,08	19,34	19,24	19,33
Ulkohalkaisija 8	19,22	19,27	19,26	19,61	19,27	19,6
Ulkohalkaisija 9	19,11	19,3	19,27	19,64	19,14	19,99
Ulkohalkaisija 10	19,1	19,38	19,1	18,85	18,98	20
Keskiarvo (mm)	19,342	19,116	19,091	19,151	19,056	19,429

Näyte:	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Ulkohalkaisija 1	17,21	16,89	16,36	16,96	16,24	16,98
Ulkohalkaisija 2	17,08	16,26	16,34	16,59	16,82	16,57
Ulkohalkaisija 3	16,81	16,08	16,36	16,62	16,9	16,27
Ulkohalkaisija 4	16,95	16,26	16,47	16,59	16,95	16,82
Ulkohalkaisija 5	17,02	16,5	16,48	16,38	16,92	16,85
Ulkohalkaisija 6	17,14	16,52	16,87	16,08	16,89	16,99
Ulkohalkaisija 7	17,11	16,62	17,17	16,82	16,82	17,04
Ulkohalkaisija 8	16,42	16,51	17,02	16,15	16,56	17,02
Ulkohalkaisija 9	17	16,07	16,2	16,89	16,34	16,87
Ulkohalkaisija 10	17,04	16,03	16,28	16,96	16,22	17,13
Keskiarvo (mm)	16,978	16,374	16,555	16,604	16,666	16,854

Näyte	C1A	C1B	C2A	C2B	C3A	C3B	C4A	C4B
Sisähalkeisijat	15,82	15,11	15,76	15,55	15,45	15,4	15,5	15,35
	15,4	15,23	15,17	15,38	15,34	15,52	15,83	15,61
	15,37	15,34	15,42	15,4	15,28	15,34	15,29	15,32
	15,48	15,08	15,72	15,74	15,22	15,59	15,5	15,59
keskiarvo	15,52	15,19	15,52	15,52	15,32	15,46	15,53	15,47
säde	7,76	7,60	7,76	7,76	7,66	7,73	7,77	7,73
Ulkohalkeisijat	17,14	16,65	16,55	16,3	16,72	16,48	16,99	15,73
	17,34	17,2	17,55	17	16,3	16,03	17,23	17
	16,57	16,54	17,14	16,59	15,55	16,35	15,69	16,65
	16,77	17,25	16,51	16,9	16,71	16,84	16,2	16,94
	17,09	16,67	15,96	16,46	16,79	16,53	16,45	16,58
	17,76	16,63	16,44	16,98	16,45	16,06	16,98	17,01
	16,4	16,8	17,31	16,64	15,68	16,2	16,57	16,46
	16,81	17,44	17,34	17,58	16,6	16,91	16,46	17,02
	16,45	16,56	16,33	16,53	16,15	16,42	16,34	16,48
	17,26	16,43	15,93	16,94	16,64	16,14	17,08	16,46
	16,59	16,6	17,29	16,67	15,82	15,64	16,48	16,61
	16,47	17,34	16,94	17,29	16,28	16,56	16,52	16,78
Keskiarvo	16,89	16,84	16,77	16,82	16,31	16,35	16,58	16,64
säde	8,44	8,42	8,39	8,41	8,15	8,17	8,29	8,32
Näyte	C1A	C1B	C2A	C2B	C3A	C3B	C4A	C4B

Näyte	C5A	C5B	C6A	C6B	C7A	C7B	C8A	C8B
Sisähalkaisijat	15,71	15,91	15,77	15,66	15,99	15,27	15,63	15,52
	15,67	15,57	15,29	15,52	15,38	15,31	15,69	15,46
	16,04	15,7	15,35	15,36	15,08	15,34	15,38	15,48
	15,45	16,22	15,58	15,46	15,8	15,15	15,59	15,36
keskiarvo	15,72	15,85	15,50	15,50	15,56	15,27	15,57	15,46
säde	7,86	7,93	7,75	7,75	7,78	7,63	7,79	7,73
Ulkohalkaisijat	17,63	16,75	16,95	16,86	16,61	16,83	17,5	16,44
	16,93	17,59	16,83	17,04	16,08	16,65	16,55	17,81
	16,5	16,11	16,54	16,64	17,61	15,84	16,24	16,71
	16,75	17,27	16,99	16,49	16,8	16,33	16,64	16,46
	17,05	16,85	17,54	16,91	16,72	16,19	17,12	15,95
	17,42	16,98	16,92	16,69	15,95	17,04	16,43	17,84
	16,48	17,83	17,63	16,34	15,87	16,05	15,7	17,14
	16,7	17,4	16,59	16,77	17,18	15,88	17,67	16,32
	17,03	17,43	16,54	16,74	16,72	16,58	16,53	16,15
	16,94	16,88	16,84	16,79	16,41	16,59	16,69	16,61
	16,42	17,01	16,78	16,3	16,19	16,16	16,58	16,64
	16,77	16,93	16,77	16,64	16,87	16,44	16,82	16,66
Keskiarvo	16,89	17,09	16,91	16,68	16,58	16,38	16,71	16,73
säde	8,44	8,54	8,46	8,34	8,29	8,19	8,35	8,36
Näyte	C5A	C5B	C6A	C6B	C7A	C7B	C8A	C8B

Näyte	E1A	E1B	E2A	E2B	E3A	E3B	E4A	E4B
Sisähalkaisijat	15,75	15,32	15,33	15,75	15,35	15,29	15,62	15,91
	15,27	15,6	15,03	15,32	15,8	15,69	15,1	15,47
	15,21	15,48	15,39	15,43	15,45	15,43	15,37	15,77
	15,07	15,33	15,4	15,4	15,47	15,81	15,56	15,16
keskiarvo	15,33	15,43	15,29	15,48	15,52	15,56	15,41	15,58
säde	7,663	7,716	7,644	7,738	7,759	7,778	7,706	7,789
Ulkohalkaisijat	17,46	16,13	16,86	16,92	16,27	16,88	17,02	16,92
	17,31	16,8	16,87	16,42	16,48	16,2	17,1	16,15
	16,86	17,14	16,59	16,81	16,67	16,52	15,98	16,87
	16,32	16,51	16,62	16,52	16,38	16,45	17,06	16,84
	17,78	17,19	16,87	16,87	16,43	16,72	17,05	16,6
	17,56	17,43	16,72	16	15,81	16,56	16,47	16,32
	16,16	17,76	16,13	16,26	15,92	16,42	17,06	17,01
	16,61	17,17	16,94	16,59	16,77	16,19	17,73	16,3
	17,11	16,69	16,34	16,32	16,64	16,79	16,42	17,14
	16,76	16,54	16,4	16,12	16,56	16,72	16,61	16,55
	16,24	16,76	16,09	16,06	16,28	16,83	16,77	16,78
	16,58	16,54	16,57	16,64	16,38	16,44	16,69	17,02
Keskiarvo	16,9	16,89	16,58	16,46	16,38	16,56	16,83	16,71
säde	8,448	8,444	8,292	8,23	8,191	8,28	8,415	8,354
Näyte	E1A	E1B	E2A	E2B	E3A	E3B	E4A	E4B

Näyte	E5A	E5B	E6A	E6B	E7A	E7B	E8A	E8B
Sisähalkaisijat	15,64	15,62	15,49	16,07	15,54	15,29	15,51	15,71
	15,67	15,63	15,17	15,94	15,66	15,2	15,81	15,43
	15,48	15,73	15,67	15,88	15,56	15,73	15,47	15,29
	15,59	15,61	16,3	15,61	15,7	15,58	15,63	15,64
keskiarvo	15,6	15,65	15,66	15,88	15,62	15,45	15,61	15,52
säde	7,798	7,824	7,829	7,938	7,808	7,725	7,803	7,759
Ulkohalkaisijat	17,03	17,42	17,07	16,51	16,84	17,29	16,76	16,24
	16,43	16,14	16,29	16,29	16,76	17,21	16,83	16,36
	16,67	16,87	16,42	17,78	17,01	16,82	16,69	16,78
	17,13	16,9	17,38	17,51	16,79	16,65	16,43	16,56
	17,32	17,83	16,11	17,34	16,72	17,02	16,6	17,03
	16,64	16,03	17,23	16,86	17,17	17,3	16,48	17,17
	16,32	16,1	16,67	16,96	16,99	16,75	16,9	16,57
	17,03	16,16	16,87	17,44	16,32	16,51	16,1	16,75
	16,93	17,3	16,74	17,56	16,32	16,67	16,29	16,88
	16,44	16,4	16,23	17,06	17,13	16,38	16,36	16,93
	16,28	16,31	16,95	17,27	16,43	16,47	16,63	16,9
	17,25	17,09	17,33	17,47	16,57	16,19	16,28	17,09
Keskiarvo	16,79	16,71	16,77	17,17	16,75	16,77	16,53	16,77
säde	8,395	8,356	8,387	8,585	8,377	8,386	8,265	8,386
Näyte	E5A	E5B	E6A	E6B	E7A	E7B	E8A	E8B